

Beiträge
zur Theorie der Winkelkorrelationen
bei Multiphotonenprozessen an Atomen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von
Werner Baumeister
von Deutschland

Begutachtet von Herrn
Prof. Dr. G.H. Wagnière

Zürich 1986

Beiträge
zur Theorie der Winkelkorrelationen
bei Multiphotonenprozessen an Atomen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von
Werner Baumeister
von Deutschland

Begutachtet von Herrn
Prof. Dr. G. H. Wagnière

Zürich 1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507228_0012

Herrn Prof.Dr. G.H. Wagnière, unter dessen Leitung die vorliegende Dissertation entstand, danke ich für die Förderung und für sein Interesse an meiner Arbeit.

E. Stich, K. Lendi, M. Jungen und J. Pöttinger danke ich für Diskussionen und Anregungen. Mein Dank gilt auch den Kollegen in der Arbeitsgruppe für ihren Beitrag zum Gelingen der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Problemstellung und Übersicht	1
1.2 Zusammenhang mit anderen Arbeiten	3
1.2.1 Multiphotonenprozesse	3
1.2.2 Winkelkorrelationen	4
1.2.3 Polarisations- und Richtungsabhängigkeit bei Multiphotonenprozessen	6
2. Grundlagen und Hilfsmittel	11
2.1 Hamiltonoperator	11
2.2 Multipolentwicklung	16
2.3 Übergangswahrscheinlichkeiten und Querschnitte	21
2.4 Dichte- und Effizienzmatrizen	27
2.4.1 Atome	29
2.4.2 Photonen	33
2.5 Winkelkorrelationstheorie	36
3. Winkelkorrelationen bei Multiphotonenprozessen	50
3.1 Übergangsmatrixelemente	50
3.1.1 Multipolentwicklung	50
3.1.2 Drehimpuls- und Paritätsauswahlregeln	55
3.1.3 Zeitumkehr	60
3.2 Strahlungsparameter	63
3.3 Berechnung der Winkelkorrelationen	68
3.3.1 Einphotonenübergänge	69
3.3.2 Zweiphotonenübergänge	77
3.3.3 Dreiphotonenübergänge	89
3.3.4 N-Photonenübergänge	96
3.4 Korrelationskoeffizienten in der E1-Näherung	103
3.4.1 Einphotonenübergänge	104
3.4.2 Zweiphotonenübergänge	106
3.4.3 Dreiphotonenübergänge	111
3.5 Korrelationsfunktionen in der E1-Näherung	117
3.5.1 Verteilungsfunktionen	118

3.5.2 Zweierkorrelationsfunktionen	120
3.5.3 Dreierkorrelationsfunktionen	125
4. Beispiele und Anwendungen	131
4.1 Strahlungsprozesse an nicht orientierten Atomen in der E1-Näherung	131
4.1.1 Einphotonenprozesse	132
4.1.2 Zweiphotonenprozesse	133
4.1.3 Dreiphotonenprozesse	148
4.2 Strahlungsprozesse an ausgerichteten oder polarisierten Atomen in der E1-Näherung	174
4.2.1 Einphotonenprozesse	175
4.2.2 Zweiphotonenprozesse	179
Anhang	
A1 Berechnung der j_m -Koeffizienten für Einphotonenübergänge	186
A2 Berechnung der j_m -Koeffizienten für Zwei-, Drei- und N-Photonenübergänge	193
A3 Berechnung der Umkopplungskoeffizienten für Zwei- und Dreiphotonenübergänge	203
A4 Winkelfunktionen für spezielle Zweier- und Dreierkorrelationsfunktionen	206
A5 Bemerkungen zum A^2 -Term	212
Literaturverzeichnis	214
Zusammenfassung	219
Lebenslauf	

Kapitel 1 Einleitung

1.1 Problemstellung und Übersicht

Bei der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Lichtstrahlen grosser Intensität treten neben der Absorption und Emission einzelner Photonen auch Prozesse höherer Ordnung auf, an denen mehr als ein Photon beteiligt ist. Solche Prozesse werden als Multiphotonenprozesse bezeichnet. Der am längsten bekannte und theoretisch wie experimentell am ausführlichsten untersuchte Zweiphotonenprozess ist die Ramanstreuung. Andere Multiphotonenprozesse wie Zwei- und Dreiphotonenabsorption, Hyperramanstreuung, Summen- und Differenzfrequenzerzeugung wurden in neuerer Zeit eingehend untersucht. Multiphotonenprozesse dienen in der Atom- und Molekülspektroskopie zur Untersuchung verbotener Übergänge sowie zur Messung hochauflösender dopplerfreier Spektren. Als Hilfsmittel werden Multiphotonenprozesse in der physikalischen Chemie eingesetzt, um angeregte Atome und Moleküle zu erzeugen und atomare und molekulare Produkte, die bei Zerfallsprozessen sowie reaktiven und nichtreaktiven Stossprozessen auftreten, zu charakterisieren.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten, Absorptions- und Streuquerschnitte von Multiphotonenprozessen hängen von der Polarisation und Richtung der Photonen sowie von der Präparation und Detektion der im allgemeinen entarteten Anfangs- und Endniveaus ab. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine einheitliche Beschreibung der Polarisations- und Richtungsabhängigkeit bei ein- und mehrstufigen, resonanten und nichtresonanten Multiphotonenprozessen an Atomen bei beliebiger Präparation des Anfangs- und Detektion des Endniveaus. Als Ausgangspunkt zur Untersuchung dieser Problemstellung dient die Theorie der Winkelkorrelationen in der Kernspektroskopie. Diese Theorie bietet eine umfassende Beschreibung der Polarisation und Richtung von Gammaquanten bei Kaskadenemission, d.h. bei aufeinanderfolgenden Einphotonenübergängen. In der vorliegenden Arbeit wird die Winkelkorrelationstheorie auf die Beschreibung von Multiphotonenübergängen erweitert. Diese Verallgemeinerung der Winkelkorrelationstheorie ermöglicht die Beschreibung mehrstufiger Strahlungsprozesse, an denen Multiphotonenübergänge beteiligt sind. Die Resultate werden auf Fluoreszenz nach Zweiphotonenabsorption, Ramanstreuung nach Absorption, Dreiphotonenabsorp-

tion, Hyperramanstreuung und andere Prozesse angewendet und die Planung und Auswertung polarisations- und richtungsabhängiger Messungen von Übergangswahrscheinlichkeiten und Querschnitten diskutiert.

Zur Theorie der Multiphotonenprozesse und zur Winkelkorrelationstheorie sind im nächsten Abschnitt einige Übersichtsartikel und Monographien zusammengestellt. Ausführlicher wird auf die neuere Literatur über Richtungs- und Polarisationsabhängigkeit bei Multiphotonenprozessen eingegangen.

Im zweiten Kapitel werden die Grundlagen der Theorie und die Hilfsmittel, die später verwendet werden, aufgeführt. Diese Zusammenstellung dient zur Festlegung der Schreibweise sowie der Definitionen und Phasenkonventionen, die bei der Verwendung von Drehimpulsalgebra beachtet werden müssen. Das Material wurde aus Lehrbüchern und Monographien über Strahlungstheorie (Heitler 1954, Messiah 1961), Drehimpulstheorie (Biedenharn und Louck 1981, Lindner 1984) und Winkelkorrelationstheorie (Alder und Winther 1974, Steffen und Alder 1975) zusammengestellt.

Im dritten Kapitel wird die Erweiterung der Winkelkorrelationstheorie auf Multiphotonenübergänge zweiter und dritter Ordnung vorgenommen und das allgemeine Resultat für Prozesse N -ter Ordnung angegeben. Zur Untersuchung der im zweiten Kapitel definierten Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten werden mathematischen Sätze und graphische Methoden aus der Theorie der Kopplungs- und Umkopplungskoeffizienten (Yutsis, Levinson und Vanagas 1962) verwendet. Die bekannte Winkelverteilung für Einphotonenprozesse wird zu Vergleichszwecken noch einmal hergeleitet.

Im vierten Kapitel wird die Anwendung dieser allgemeinen Resultate auf ein- und mehrstufige Zwei- und Dreiphotonenprozesse an Atomen untersucht. Dabei werden Auswahlregeln für die Polarisationsabhängigkeit der Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten hergeleitet sowie einfache Sätze polarisations- und richtungsabhängiger Messungen zur Bestimmung der atomaren Parameter angegeben.

1.2 Zusammenhang mit anderen Arbeiten

1.2.1 Multiphotonenprozesse

Die Absorption oder Emission von zwei oder mehr Photonen und die Streuung von einem oder mehr Photonen bei der Wechselwirkung eines Atoms oder Moleküls mit dem Strahlungsfeld wird als Multiphotonenprozess bezeichnet. Ausgehend von der Lichtquantenhypothese, wurden solche Prozesse, insbesondere die elastische und inelastische Streuung eines Photons, also Rayleigh- und Ramanstreuung, erstmals von Smekal (1923) diskutiert. Eine ausführliche Theorie der elastischen und inelastischen Lichtstreuung wurde von Kramers und Heisenberg (1925) noch vor der Entdeckung der Quantenmechanik aufgrund des Korrespondenzprinzips formuliert. Diese Theorie der Zweiphotonenprozesse enthielt schon die wesentlichen Resultate der späteren quantenmechanischen Behandlung des Problems. Diese wurde von Dirac (1927a,b) in zwei Arbeiten über die Quantentheorie des Strahlungsfeldes durchgeführt. Die Dirac'sche Strahlungstheorie liefert mit den Besetzungszuständen eine Darstellung der Lichtquantenhypothese im Rahmen des quantenmechanischen Formalismus, die in den späteren Arbeiten über Multiphotonenprozesse aus jener Zeit und bei den Anwendungen in der Atom- und Molekülspektroskopie noch heute meist verwendet wird.

Die Möglichkeit der gleichzeitigen Absorption und Emission zweier Photonen wurde von Göppert-Mayer (1931) eingehend untersucht. Die elastische Streuung von zwei Lichtquanten gleicher Frequenz, also die Erzeugung der zweiten Harmonischen, wurde von Blaton (1931) kurz darauf diskutiert. Streuprozesse höherer Ordnung, insbesondere Dreiphotonenprozesse wie Dreiphotonenabsorption und Hyperramanstreuung, wurden von Güttinger (1932) ausführlich untersucht. Formeln für die Übergangsmatrixelemente allgemeiner Multiphotonenprozesse beliebiger Ordnung mit phänomenologischer Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung wurden von Weisskopf (1933) angegeben und ihre Anwendung auf die Streuung von Licht an angeregten Atomen diskutiert. Quantitative Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeit für die Zweiphotonenemission aus dem 2s-Niveau des Wasserstoffatoms wurden etwas später aufgrund einer astrophysikalischen Fragestellung von Breit und Teller (1940) durchgeführt.

Der Stand der theoretischen Forschung zu Beginn der dreissiger Jahre auf dem Gebiet der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit dem Strahlungsfeld, sowie dessen geschichtliche Entwicklung können aus Übersichtsartikeln entnommen werden (Fermi 1932, Breit 1933, Placzek 1934). Die experimentellen Untersuchungen befassten sich damals vorwiegend mit Rayleigh- und Ramanstreuung sowie Resonanzfluoreszenz. Die experimentelle Untersuchung anderer Multiphotonenprozesse im optischen Spektralbereich, insbesondere Zweiphotonenabsorption, Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen sowie Hyperramanstreuung, setzte mit der Entwicklung von Lichtquellen grosser Intensität erst zu Beginn der sechziger Jahre ein. Die Entwicklung des Gebiets seit dieser Zeit ist so umfangreich, dass auf einige neuere Übersichtsartikel und Monographien hingewiesen sei (Peticolas 1967, Koningstein 1972, Berry 1976, Shimoda 1976, Lambropoulos 1976, Grynberg und Cagnac 1977, Kielich 1977, Lethokov und Chebotaev 1977, Long 1977, McClain und Harris 1977, Swofford und Albrecht 1978, Hanna, Yuratich und Cotter 1979, Friedrich und McClain 1980, Giacobino und Cagnac 1980, Demtröder 1982, Kielich 1983, Loudon 1983, Craig und Thirunamachandran 1984).

1.2.2 Winkelkorrelationen

Der Zerfall eines angeregten atomaren Niveaus in den Grundzustand erfolgt meist durch die Emission eines Photons oder durch die aufeinanderfolgende Emission von zwei oder mehr Photonen, also Kaskadenemission. Durch Messung zeitverzögerter Koinzidenzen bei der Detektion zweier nacheinander emittierter Photonen kann die Lebenszeit des atomaren Zwischenniveaus bezüglich des zweiten Übergangs bestimmt werden (Camhy und Dumont 1965, Kaul 1966). Wenn die beiden Photonen in scharf definierten Richtungen detektiert werden, hängt die Wahrscheinlichkeit für die Detektion des zweiten Photons von der Richtung ab, in der das erste Photon detektiert wurde. Die Richtungsverteilung des zweiten Photons ist nicht isotrop (Popp, Schäfer und Bodenstedt 1970). Diese Richtungsabhängigkeit wird als Richtungskorrelation bezeichnet. Wenn die Detektoren ausserdem mit Polarisatoren versehen sind, hängt die Koinzidenzzählrate bei festen Detektorrichtungen von der Polarisatoreinstellung der beiden Detektoren ab. Dies

wird als Polarisationskorrelation bezeichnet. Die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit einer Übergangswahrscheinlichkeit werden zusammenfassend Winkelkorrelation genannt.

Analog zur Winkelkorrelation in einer Zweiphotonen-Emissionskaskade ist die Winkelverteilung von Fluoreszenzphotonen relativ zum Anregungsstrahl bei optischer Anregung des emittierenden Niveaus. Dieses Problem wurde von Weisskopf (1931) für Resonanzfluoreszenz mit Hilfe der Dirac'schen Strahlungstheorie untersucht. Etwas später wurde das Problem der Richtungskorrelation bei Zweiphotonenemissionskaskaden im Zusammenhang mit dem Zerfall angeregter Kernniveaus durch Emission von Gammaquanten von Hamilton (1940) für den Fall beliebiger Drehimpulse der Kernniveaus betrachtet. Mit der Entwicklung von Gammazählern grosser Effizienz setzte die experimentelle und theoretische Untersuchung von Winkelkorrelationen bei Reaktionen und beim Zerfall von Atomkernen im grossen Umfang zu Beginn der fünfziger Jahre ein. Als Resultat dieser Entwicklung liegt seit Ende der fünfziger Jahre eine umfassende Theorie zur Beschreibung der Richtungs- und Polarisationsabhängigkeit bei aufeinanderfolgenden Einphotonenübergängen vor, die in zahlreichen Übersichtsartikeln und Monographien dokumentiert ist (Biedenharn und Rose 1953, Devons und Goldfarb 1957, Goldfarb 1959, Biedenharn 1960, Ferguson 1965, Frauenfelder und Steffen 1965, Rose und Brink 1967, Gill 1975, Steffen und Alder 1975).

Seit Mitte der sechziger Jahre finden die aus kernspektroskopischen Fragestellungen entwickelten physikalischen Begriffe und mathematischen Hilfsmittel wieder Anwendung in der Atomspektroskopie, z.B. bei der Untersuchung der Polarisation von Fluoreszenzlicht aus der Sonnenatmosphäre und deren Beeinflussung durch das Magnetfeld der Sonne (Lamb und TerHaar 1970), der Polarisation des Fluoreszenzlichtes von Atomen nach Stossanregung (Fano und Macek 1973) und Stossrelaxation (Baylis 1979, Lewis 1980), bei der Untersuchung von Elektron-Photon Koinzidenzen bei inelastischer Elektronenstreuung (Blum und Kleinpoppen 1979), in der Theorie des optischen Pumpens (Happer 1972, Omont 1977) und in der Quantenbeatspektroskopie (Gabriel und Bosse 1974, Haroche 1976, André 1979). Eine zusammenfassende Darstellung einiger Aspekte der Winkelkorrelationstheorie im Hinblick auf ihre Anwendungen in der Atomspektroskopie wurde von Blum (1981) gegeben.

1.2.3 Polarisations- und Richtungsabhängigkeit bei Multiphotonenprozessen

Die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit der Rayleigh- und Ramanstreuung an räumlich frei orientierbaren Systemen, also Systemen, für welche der Gesamtdrehimpuls eine Konstante der Bewegung ist, wurde von Placzek und Teller (1933) untersucht und von Placzek (1934) ausführlich dargestellt. In dieser Arbeit wurde der Ramanstreuensor in einen isotropen, einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil zerlegt, anschliessend von kartesischen Einheitsvektoren auf zirkuläre Einheitsvektoren transformiert und dann die Betragsquadrate des Streutensors über die $(2J+1)$ entarteten Zustände des Anfangsniveaus gemittelt und über die $(2J'+1)$ entarteten Zustände des Endniveaus summiert, was einer Orientierungsmittelung entspricht. Dies führte zu einer Zerlegung der Streuintensität in drei Beiträge, die als Spurstreuung, magnetische Dipolstreuung und Quadrupolstreuung bezeichnet werden; die letzten beiden Bezeichnungen bringen die Analogie in den Auswahlregeln für diese Beiträge zu denen für den magnetischen Dipol- bzw. elektrischen Quadrupolanteil bei Einphotonenübergängen zum Ausdruck. Die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit der drei Beiträge zur Streuintensität wird durch Depolarisationsverhältnisse, Umkehrkoeffizienten und dazugehörige Richtungsverteilungen der Streuintensität ausgedrückt. Diese Resultate wurden durch Untersuchung der Intensitätsverteilung eines klassischen elektrischen Dipols, der durch den Primärstrahl im atomaren System induziert wird, hergeleitet. Ausserdem wurde die Anwendung der allgemein gültigen Ergebnisse auf die Streuung an Atomen und frei drehbaren Molekülen untersucht.

Dreissig Jahre später wurde im Zusammenhang mit den ersten experimentellen Arbeiten über die Zweiphotonenabsorption und Ramanstreuung an Atomen in der Gasphase sowie Lanthanidionen in Kristallgittern eine Theorie der Zweiphotonenprozesse von Axe (1964) formuliert. In dieser Arbeit ging es vor allem um die näherungsweise Berechnung der atomaren Parameter für den Fall einer Konfiguration äquivalenter Elektronen im Rahmen des Zentralfeldmodells. Die Behandlung der Polarisationsabhängigkeit erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie bei Placzek. Bei der Herleitung und der Darstellung der Resultate wurde jedoch erstmals von den Racah'schen Methoden der Theorie des Drehimpulses in der Quantenmechanik Gebrauch gemacht. Kurze Zeit darauf wurde die Theorie der elektronischen Rayleigh- und Raman-

streuung an Lanthanidionen in Kristallgittern unter Berücksichtigung der vibronischen Kopplung von Mortensen und Koningstein (1968) und Koningstein und Mortensen (1968) als Erweiterung und Verallgemeinerung der Arbeit von Axe untersucht. Unabhängig von diesen Autoren wurde die Theorie der Zweiphotonenabsorption von Lanthanidionen in Kristallgittern von Apanasevich et al. (1973) und Fedorov und Tralle (1976) mit den gleichen Methoden untersucht.

Die Gültigkeit dieser Theorien in Bezug auf die Auswahlregeln, Polarisations- und Richtungsabhängigkeit sowie die quantitativen Abschätzungen der relativen Absorptionsquerschnitte wurde durch experimentelle Untersuchungen der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitte von Gadoliniumionen in einem Lanthantrifluoridgitter durch Dagenais et al. (1981) und Downer, Bivas und Bloembergen (1982) in Frage gestellt. Die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment konnten durch Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung (Judd und Pooler 1982) und des Kristallfeldpotentials (Downer, Bivas und Bloembergen 1982) sowie beider Wechselwirkungen (Downer und Bivas 1983) für die Zwischenzustände der angeregten Konfigurationen, die in der Störungsrechnung zweiter Ordnung für das Übergangsmatrixelement auftreten, erklärt werden, also durch Hinzunahme von Beiträgen dritter und vierter Ordnung. Diese Arbeiten zeigen, dass bei der Berechnung der atomaren Parameter von Zweiphotonenabsorptionsquerschnitten grobe Näherungen für die Summation über Zwischenzustände unzuverlässig sind. Für frei drehende Moleküle wurden auf der Grundlage der Arbeit von Placzek und Teller (1933) weitere Untersuchungen der Zweiphotonenabsorption (Bray und Hochstrasser 1976, Metz et al. 1978) und der Ramanstreuung (Chiu 1970, Altmann und Streyl 1972) durchgeführt.

Unabhängig von den genannten Arbeiten entwickelten Yuratic und Hanna (1976) eine allgemeine Theorie für die Polarisationsabhängigkeit nichtlinearer atomarer optischer Suszeptibilitäten. In dieser Arbeit wurden Formeln für die orientierungsgemittelte Suszeptibilität parametrischer nichtlinearer optischer Prozesse angegeben, also Prozesse, bei denen das atomare Anfangsniveau gleich dem Endniveau ist. Nichtparametrische Prozesse, z.B. Hyperramanstreuung, werden durch Übergangshyperpolarisierbarkeiten bzw. deren orientierungsgemittelte Betragsquadrate beschrieben. Für die

Übergangshyperpolarisierbarkeiten n -ter Ordnung, nicht jedoch für deren orientierungsgemittelte Betragsquadrate, wurden Formeln angegeben. Als Beispiel für einen parametrischen Prozess wurde die Erzeugung der dritten Harmonischen diskutiert, und als Beispiel für einen nichtparametrischen Prozess wurde die Ramanstreuung untersucht. Für die Ramanstreuung wurde die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit explizit ausgearbeitet. Die spezielle Form der Übergangshyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung erlaubt im Fall der Ramanstreuung oder der Zweiphotonenabsorption bzw. -emission eine übersichtliche Entwicklung der Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten nach Polarisations- und richtungsabhängigen Faktoren. Die Beschreibung der Ramanstreuung entspricht im wesentlichen den von Placzek (1934) diskutierten Resultaten. Mit Übergangshyperpolarisierbarkeiten zweiter und höherer Ordnung ist eine solche Darstellung des Streuquerschnitts, z.B. der Hyperramanstreuung, nicht möglich. Die Formeln für die Ramanstreuung wandten Yuratich und Hanna (1976) auf Alkaliatome an und berücksichtigten die Feinstrukturaufspaltung. Entsprechende Formeln für die Zweiphotonenabsorption diskutierten Flusberg, Mossberg und Hartmann (1976) für Thalliumatome und berücksichtigten die Hyperfeinaufspaltung.

Eine Erweiterung der oben beschriebenen Theorie der Zweiphotonenabsorption nahmen Grynberg et al. (1977) vor. Sie gingen von einem allgemein orientierten Anfangsniveau aus, das durch eine $(2J+1)$ -dimensionale Dichtematrix beschrieben wird, und berechneten die Orientierung des durch Zweiphotonenabsorption erzeugten Endniveaus, das durch eine $(2J'+1)$ -dimensionale Dichtematrix beschrieben wird. Die Übergangsmatrixelemente zweiter Ordnung bzw. die Übergangshyperpolarisierbarkeiten erster Ordnung wurden in der gleichen Form dargestellt wie in den oben besprochenen Arbeiten. Die Verallgemeinerung der Resultate von Grynberg et al. auf Multiphotonenprozesse höherer Ordnung mit Hilfe der von Yuratich und Hanna angegebenen Darstellung der Übergangshyperpolarisierbarkeiten n -ter Ordnung stösst daher auf die gleichen Schwierigkeiten wie die Orientierungsmittelung der Betragsquadrate dieser Grössen. Ähnliche Resultate wie Grynberg et al. (1977) leiteten unabhängig Bain und McCaffery (1984a, 1985c) für Zweiphotonenabsorption und N -Photonenabsorption aus einer Mode her und diskutierten die Winkelabhängigkeit der Zweiphotonenabsorption in einem Spezialfall.

Neben den Arbeiten, die einstufige Multiphotonenübergänge zwischen gebundenen atomaren Zuständen behandeln, sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Problemstellung noch Arbeiten über die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit aufeinanderfolgender Einphotonenprozesse, insbesondere zweistufiger oder resonanter Zweiphotonenprozesse, von der Methodik her von Interesse.

Die Polarisation des Streulichts bei der Resonanzfluoreszenz untersuchte Weisskopf (1931) im Rahmen der Dirac'schen Strahlungstheorie. Für den Fall eines Übergangs $J=0 \rightarrow J'=1 \rightarrow J=0$ wurden explizite Resultate angegeben. Die zweistufige Zweiphotonenabsorption untersuchte Chiu (1968) und berücksichtigte die magnetische Dipol- und elektrische Quadrupol-Wechselwirkung. Eine allgemeinere Formulierung mit Dichtematrizen und Stokesparametern für die Polarisation des Streulichts bei Resonanzfluoreszenz gab House (1970a,b, 1971) an. Das Problem der Beeinflussung der Richtungs- und Polarisationsabhängigkeit durch Stösse und Magnetfelder wurde von Lamb und TerHaar (1971) sowie Omont, Smith und Cooper (1972, 1973) behandelt. Dabei wurde eine Dichtematrixbeschreibung für die Zustände des Strahlungsfeldes verwendet, die eine übersichtliche Darstellung der Polarisations- und Richtungsabhängigkeit der Streustrahlung erlaubt. Die Orientierung atomarer Niveaus wurde in diesen Arbeiten ebenfalls mit Dichtematrizen bzw. Dichtetensoren beschrieben. Auch Silverman, Haroche und Gross (1978a,b) verwendeten zur Beschreibung der Polarisation des Fluoreszenzlichts nach Absorption und zweistufiger Zweiphotonenabsorption in der Quantenbeatspektroskopie von Atomen diese Methoden. Die Orientierung atomarer und molekularer Fragmente, die durch photochemische Zerfälle oder reaktive Stösse erzeugt werden, kann durch Messung der Polarisations- und Richtungsabhängigkeit der Chemolumineszenz oder der Fluoreszenz nach Einphotonenanregung der Fragmente bestimmt werden. Zur theoretischen Beschreibung dieser Messverfahren benutzten Case, McClelland und Herschbach (1978), Loge (1982), Greene und Zare (1982, 1983) sowie Bain und McCaffery (1984b, 1985a,b) ähnliche Methoden.

Eine ausführliche Theorie der Elektronen- und Restionenpolarisation bei der Einphotonenionisation von Atomen in Abhängigkeit von der atomaren Orientierung und der Polarisation des Anregungsstrahls formulierte Jacobs

(1972). Die Erweiterung der Theorie auf N-Photonenionisation mit einem einzigen Lichtstrahl nahm Jacobs (1973) vor. Die Winkelverteilung von Photoelektronen bei resonanter Zweiphotonenionisation untersuchten Lambropoulos und Berry (1973), Chien, Mullins und Berry (1983) sowie Chien (1984).

In den Arbeiten über die Winkelverteilung von Photoelektronen wurde explizit von den Methoden der Winkelkorrelationstheorie in der Kernspektroskopie Gebrauch gemacht. Dagegen wurden bei der Behandlung einstufiger Multiphotonenübergänge zwar atomare Dichtensoren und rechnerische Verfahren aus der Drehimpulsalgebra verwendet, nicht aber die sonstigen physikalischen Begriffe und mathematischen Hilfsmittel der Winkelkorrelationstheorie. Dies ist auf die kompliziertere Form der Übergangsmatrixelemente bei einstufigen Multiphotonenübergängen im Vergleich zu resonanten oder mehrstufigen Multiphotonenprozessen zurückzuführen. Das Übergangsmatrixelement für einen einstufigen N-Photonenübergang besteht in niedrigster Ordnung Störungstheorie aus $N!$ Beiträgen. Im Gegensatz dazu enthält das Übergangsmatrixelement für einen resonanten oder N-stufigen N-Photonenprozess nur einen einzigen Beitrag. Dasselbe gilt für die einstufige N-Photonenabsorption aus einer Mode des Strahlungsfeldes.

Trotz der zahlreichen Arbeiten über die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit bei Multiphotonenprozessen an Atomen, von denen in diesem Abschnitt eine Auswahl vorgestellt wurde, ist das Problem der Winkelkorrelationen bei Multiphotonenprozessen höherer Ordnung für den allgemeinen Fall von N Strahlen beliebiger Polarisation und Richtung noch nicht in befriedigender Weise behandelt worden. Die von Yuratic und Hanna (1976) ausgearbeitete Verallgemeinerung der Polarisierbarkeitstheorie auf Übergangshyperpolarisierbarkeiten zweiter und höherer Ordnung stösst bei der Anwendung auf die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit von Multiphotonenprozessen dritter und höherer Ordnung auf prinzipielle Schwierigkeiten. Dieses Problem wird daher im folgenden mit den Methoden der Winkelkorrelationstheorie, die sich bei der Behandlung resonanter Multiphotonenübergänge und aufeinanderfolgender Einphotonenübergänge bewährt haben, angegangen.

Kapitel 2 Grundlagen und Hilfsmittel

2.1 Hamiltonoperator

Das Atom wird durch den Hamiltonoperator eines Elektrons in einem Zentralfeld mit Spin-Bahn Kopplung beschrieben,

$$H_A = (1/2m) \underline{P}^2 + U(Q) + W(Q) \underline{L} \cdot \underline{S} \quad (1)$$

wobei $\underline{P}$ den Impulsoperator, $\underline{Q}$ den Ortsoperator, $\underline{L} = \underline{Q} \times \underline{P}$ den Bahndrehimpulsoperator und $\underline{S}$ den Spindrehimpulsoperator bezeichnet. Die Masse des Elektrons ist m und seine Ladung $-e$. Ansonsten werden natürliche Einheiten verwendet, d.h. ausgehend vom CGS-System wird $\hbar=c=1$ gesetzt. Der Hamiltonoperator kommutiert mit dem Drehimpulsoperator $\underline{J} = \underline{L} + \underline{S}$ und ist daher invariant bezüglich Drehungen:

$$[H_A, U_R] = 0. \quad (2)$$

U_R ist der einer Drehung R zugeordnete unitäre Drehoperator zum Drehimpuls $\underline{J}$. Ausserdem ist der Hamiltonoperator invariant bezüglich Raumspiegelung und Zeitumkehr,

$$[H_A, U_P] = 0 \quad (3)$$

$$[H_A, A_T] = 0 \quad (4)$$

wobei U_P den der Parität zugeordneten unitären Paritätsoperator und A_T den der Zeitumkehr T zugeordneten antiunitären Zeitumkehroperator bezeichnet. Es wird angenommen, dass die Operatoren H_A , U_P , $\underline{J}^2$ und J_z einen vollständigen Satz kommutierender Operatoren bilden (Böhm 1979). Die gemeinsamen Eigenvektoren dieser Operatoren zu den diskreten Energieeigenwerten werden mit $|E p J M\rangle$ bezeichnet:

$$H_A |E p J M\rangle = E |E p J M\rangle \quad (5)$$

$$U_P |E p J M\rangle = p |E p J M\rangle \quad (6)$$

$$\underline{J}^2 |E p J M\rangle = J(J+1) |E p J M\rangle \quad (7)$$

$$J_z |E p J M\rangle = M |E p J M\rangle. \quad (8)$$

Die Zustandsvektoren $|E p J M\rangle$ spannen den Zustandsraum $\mathcal{H}_A$ des Atoms auf, der in eine direkte Summe von $(2J+1)$ -dimensionalen Unterräumen $\mathcal{H}_{E p J}$ zerfällt:

$$\mathcal{H}_A = \sum_{E p J} \oplus \mathcal{H}_{E p J} \quad (9)$$

Die Quantenzahlen E , p und J definieren ein atomares Energieniveau. Die Energieniveaus werden im folgenden mit A , B , C , ... abgekürzt, also $A = (E_A p_A J_A)$ etc..

Die Wirkung der Symmetrieeoperatoren auf die Zustandsvektoren ist bei Verwendung von Standardphasenkonventionen (Biedenharn und Louck 1981a,b) durch

$$U_R |E p J M\rangle = \sum_{M'} |E p J M'\rangle D_{M'M}^J(R) \quad (10)$$

$$A_T |E p J M\rangle = (-1)^{J+M} |E p J -M\rangle \quad (11)$$

gegeben sowie Glg. 6 für die Parität. Dabei bezeichnet $D_{M'M}^J(R)$ die Matrixelemente der einer Drehung R zugeordneten $(2J+1)$ -dimensionalen Drehmatrix $D^J(R)$. Der Hamiltonoperator eines Mehrelektronenatoms hat die gleichen Symmetrieeigenschaften Glg. 2-4 wie der eines Eielektronenatoms. Da später nur diese Symmetrieeigenschaften verwendet werden, gelten alle Herleitungen und Resultate ebenso für Mehrelektronenatome.

Das freie elektromagnetische Feld ist durch die Maxwell'schen Gleichungen mit verschwindender Strom- und Ladungsdichte definiert und wird in der Coulombbeziehung durch die Wellengleichung für das Vektorpotential und die Transversalitätsbedingung festgelegt. Bei periodischen Randwertbedingungen für einen kubischen Kasten der Kantenlänge L lassen sich die Lösungen der Wellengleichung nach ebenen Vektorwellen entwickeln (Heitler 1954, Messiah 1961):

$$\underline{A}(\underline{r}, t) = \sum_{\underline{k}} \sum_{\epsilon = \pm 1} \left(\frac{2\pi}{L^3 k} \right)^{1/2} [a(\underline{k}, \epsilon) \underline{A}_{\underline{k}\epsilon}(\underline{r}, t) + a(\underline{k}, \epsilon)^* \underline{A}_{\underline{k}\epsilon}(\underline{r}, t)^*] \quad (12)$$

Die ebenen Vektorwellen haben die Form

$$\underline{A}_{\underline{k}\epsilon}(\underline{r}, t) = \underline{e}(\underline{k}, \epsilon) \exp(i \underline{k} \cdot \underline{r} - i \omega t) \quad (13)$$

$$\underline{k} = \frac{\sqrt{\pi}}{L} (n_1, n_2, n_3)^T \quad \text{mit } n_1, n_2, n_3 \text{ ganzzahlig} \quad (14)$$

$$\underline{e}(\underline{k}, \pm 1) = \mp (1/2)^{1/2} (\underline{e}_1(\underline{k}) \pm i \underline{e}_2(\underline{k})) \quad (15)$$

$$\underline{\hat{k}} = \underline{k} / k = (\cos \alpha \sin \beta, \sin \alpha \sin \beta, \cos \beta)^T \quad (16)$$

$$\underline{e}_i(\underline{\hat{k}}) = R(\underline{\hat{k}}) \underline{e}_i \quad \text{für } i = 1, 2 \quad (17)$$

und beschreiben eine zirkular polarisierte ebene Welle mit Wellenvektor $\underline{k}$ und zirkularer Polarisation $\tau = \pm 1$, entsprechend rechts ($R \leftrightarrow +$) und links ($L \leftrightarrow -$) zirkularer Polarisation. Die sphärischen Einheitsvektoren $\underline{e}(\underline{k}, \tau)$ sind komplexe Linearkombinationen der kartesischen Einheitsvektoren $\underline{e}_1(\underline{k})$, $\underline{e}_2(\underline{k})$ und $\underline{\hat{k}}$ des Strahlungskoordinatensystems $S(\underline{k})$, die man aus den Einheitsvektoren $\underline{e}_1$, $\underline{e}_2$ und $\underline{e}_3$ des Laborkoordinatensystems S durch Transformation mit der orthogonalen Euler'schen Drehmatrix $R(\underline{\hat{k}}) = R(\alpha, \beta, 0)$ erhält. Wellenvektor und Polarisation definieren eine Mode $\kappa \equiv (\underline{k}, \tau)$ des Strahlungsfeldes. Den Operator des Vektorpotentials im Schrödingerbild erhält man, indem man in der Entwicklung des Vektorpotentials für $t=0$ ($\underline{A}(\underline{r}, 0) \equiv \underline{A}(\underline{r})$) die Amplituden $a(\kappa)^*$ und $a(\kappa)$ durch die zueinander hermitesch konjugierten Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren a_{κ}^* und a_{κ} ersetzt. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[a_{\kappa}, a_{\kappa'}] = [a_{\kappa}^*, a_{\kappa'}^*] = 0 \quad (18)$$

$$[a_{\kappa}, a_{\kappa'}^*] = \delta_{\kappa \kappa'} \quad (19)$$

Der Hamiltonoperator für das Strahlungsfeld wird dann durch

$$H_S = \sum_{\kappa} E_{\kappa} a_{\kappa}^* a_{\kappa} \quad (20)$$

definiert. Der normierte Grundzustand des Strahlungsfeldes wird mit $|0\rangle$ bezeichnet und hat definitionsgemäß die Eigenschaft

$$a_{\kappa} |0\rangle = 0 \quad (21)$$

Der Zustandsraum $\mathcal{H}_S$ des Strahlungsfeldes wird durch die Eigenvektoren $|\underline{n}\rangle$ von H_S aufgespannt:

$$|\underline{n}\rangle = \prod_{\kappa} \frac{(a_{\kappa}^*)^{n_{\kappa}}}{(n_{\kappa}!)^{1/2}} |0\rangle \quad (22)$$

$$H_S |\underline{n}\rangle = E_{\underline{n}} |\underline{n}\rangle \quad \text{mit } E_{\underline{n}} = \sum_{\kappa} n_{\kappa} E_{\kappa} \quad (23)$$

Die Besetzungszahlzustände $|\underline{n}\rangle$ sind durch den unendlich dimensionalen Vektor $\underline{n}$ der Besetzungszahlen n_k charakterisiert:

$$\underline{n} = (n_1, n_2, \dots, n_K, \dots) \quad (24)$$

wobei $n_k = 0, 1, 2, \dots$ und die Gesamtphotonenzahl

$$N_{\underline{n}} = \sum_k n_k \quad (25)$$

endlich ist. Die Einphotonenbesetzungszahlzustände werden mit

$$| \underline{1}_k = \underline{n} \quad (n_k = 1 \text{ und } n_{k'} = 0 \text{ für } k' \neq k) \quad (26)$$

bezeichnet. Die Besetzungszahlzustände sind orthonormiert,

$$\langle \underline{n} | \underline{m} \rangle = \delta_{\underline{n}, \underline{m}}. \quad (27)$$

Die Wirkung der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren auf die Besetzungszahlzustände ist durch

$$a_k^* | \underline{n} \rangle = (n_k + 1)^{1/2} | \underline{n} + \underline{1}_k \rangle \quad (28)$$

$$a_k | \underline{n} \rangle = (n_k)^{1/2} | \underline{n} - \underline{1}_k \rangle \quad (29)$$

gegeben, und für die Matrixelemente folgt damit:

$$\langle \underline{n} | a_k^* | \underline{m} \rangle = (n_k + 1)^{1/2} \delta_{\underline{n}, \underline{m} + \underline{1}_k} \quad (30)$$

$$\langle \underline{n} | a_k | \underline{m} \rangle = n_k^{1/2} \delta_{\underline{n}, \underline{m} - \underline{1}_k}. \quad (31)$$

Später werden Zustände des Strahlungsfeldes verwendet, bei denen verschiedene Moden jeweils einfach besetzt sind. Diese Zustände werden abgekürzt durch:

$$| k_1 k_2 \dots k_N \rangle = | \underline{1}_{k_1} + \underline{1}_{k_2} + \dots \underline{1}_{k_N} \rangle. \quad (32)$$

Der Zustandsraum des Systems Atom und Strahlungsfeld ist durch das direkte Produkt des Zustandsraums $\mathcal{H}_A$ des Atoms und des Zustandsraums $\mathcal{H}_S$ des Strahlungsfeldes gegeben:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_S \quad (33)$$

Der ungestörte Hamiltonoperator des Systems ohne Wechselwirkung ist dann

$$K = H_A + H_S. \quad (34)$$

Ausgehend von der Form der klassischen Hamiltonfunktion eines geladenen Teilchens in einem elektromagnetischen Feld, bei Vernachlässigung des Beitrags proportional zu $\underline{A}(\underline{r})^2$, wird der Operator der Wechselwirkung Atom-Strahlungsfeld durch

$$V = (e/m) \underline{A}(\underline{Q}) \cdot \underline{P} \quad (35)$$

$$= (e/m) \sum_K \left(\frac{4\pi}{L^3 k} \right)^{1/2} [\underline{A}_K(\underline{Q}) \cdot \underline{P} \otimes a_K + \underline{A}_K(\underline{Q})^* \cdot \underline{P} \otimes a_K^*] \quad (36)$$

definiert (Heitler 1954, Messiah 1961). Der Hamiltonoperator für das System mit Wechselwirkung ist dann

$$H = K + V, \quad (37)$$

wobei V im ganzen Zustandsraum wirkt und somit Atom und Strahlungsfeld koppelt. Der Hamiltonoperator des gekoppelten Systems wird im folgenden immer in einer Basis von Eigenzuständen von K betrachtet. Diese sind nach Definition des Zustandsraumes $\mathcal{H}$ durch

$$|E_p \gamma \eta, \underline{n}\rangle \equiv |E_p \gamma \eta\rangle \otimes |\underline{n}\rangle \quad (38)$$

gegeben. Die Matrixelemente des ungestörten Hamiltonoperators K und des Wechselwirkungsoperators V lauten dann:

$$\langle A \eta_A, \underline{n} | K | B \eta_B, \underline{m} \rangle = E_A \delta_{AB} \delta_{\eta_A \eta_B} + E_n \delta_{\underline{n}, \underline{m}} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \langle A \eta_A, \underline{n} | V | B \eta_B, \underline{m} \rangle &= (e/m) \sum_K \left(\frac{2\pi}{L^3 k} \right)^{1/2} \\ &\times [\langle A \eta_A | V_K | B \eta_B \rangle (m_K)^{1/2} \delta_{\underline{n}, \underline{m} - \underline{1}_K} \\ &+ \langle A \eta_A | V_K^* | B \eta_B \rangle (m_K + 1)^{1/2} \delta_{\underline{n}, \underline{m} + \underline{1}_K}], \end{aligned} \quad (40)$$

wobei die Abkürzung

$$V_K \equiv \underline{A}_K(\underline{Q}) \cdot \underline{P} \quad (41)$$

verwendet wurde. Die Rolle des A^2 -Terms in der Theorie der Winkelkorrelationen wird im Anhang 5 kurz diskutiert.

2.2 Multipolentwicklung

Zur Untersuchung der Wechselwirkungsmatrixelemente werden die ebenen Vektorwellen bzw. die entsprechenden Operatoren nach Vektorkugelfunktionen entwickelt. Diese Entwicklung wird als Multipolentwicklung bezeichnet und ergibt sich aus der Rayleighentwicklung einer ebenen Welle (Alder und Steffen 1975, Biedenharn und Louck 1981a):

$$A_{\underline{k}\underline{\epsilon}}(\underline{Q}) = (2\pi)^{1/2} \sum_{\pi=E,\pi} \sum_{L=1}^{\infty} \sum_M i^{L-\Lambda(\pi)-1} (2L+1)^{1/2} \times \epsilon^{\Lambda(\pi)} D_{\pi\epsilon}^L(\hat{\underline{k}}) A_{\underline{k}\pi LM}(\underline{Q}) \quad (42)$$

$$\Lambda(\pi) = \begin{cases} 0 & (\pi=E) \\ 1 & (\pi=\pi) \end{cases} \quad (43)$$

$$D_{\pi\epsilon}^L(\hat{\underline{k}}) = D_{\pi\epsilon}^L(\alpha, \beta, 0) \quad (44)$$

$$A_{\underline{k}ELM}(\underline{Q}) = \left(\frac{L+1}{2L+1}\right)^{1/2} j_{L-1}(kQ) Y_{L-1,LM}(\hat{\underline{Q}}) - \left(\frac{L}{2L+1}\right)^{1/2} j_{L+1}(kQ) Y_{L+1,LM}(\hat{\underline{Q}}) \quad (45)$$

$$A_{\underline{k}\pi LM}(\underline{Q}) = j_L(kQ) Y_{L,LM}(\hat{\underline{Q}}) \quad (46)$$

Dabei ist $D^L(\hat{\underline{k}})$ die $(2L+1)$ -dimensionale Drehmatrix in der Eulerparametrisierung. Die Funktionen $j_L(x)$ und $y_{L\pm 1}(x)$ sind sphärische Besselfunktionen. Durch

$$Y_{L',LM}(\hat{\underline{Q}}) = \sum_{M'} \sum_{\epsilon=0,\pm 1} C_{M'\epsilon}^{L'1L} Y_{L'M'}(\hat{\underline{Q}}) \epsilon(\epsilon) \quad (47)$$

werden die Vektorkugelfunktionen definiert, wobei

$$e_{\pm}(1) = \sqrt{1/2}^{1/2} (e_1 \pm i e_2) \quad (48)$$

$$e_{\pm}(0) = e_3 \quad (49)$$

die sphärischen Einheitsvektoren bezüglich des Laborkoordinatensystems S sind und mit

$$C_{M_1 M_2 M}^{L_1 L_2 L} \equiv \langle L_1 M_1 L_2 M_2 | L M \rangle \quad (50)$$

Clebsch-Gordan Koeffizienten bezeichnet werden. Durch Glg. 45 und 46 werden die elektrischen ($\pi=E$) und magnetischen ($\pi=M$) Multipolfelder definiert. Die elektromagnetischen Multipolfelder haben folgende Transformationseigenschaften bezüglich Drehungen, Parität und Zeitumkehr, die aus den entsprechenden Eigenschaften der Vektorkugelfunktionen folgen:

$$U_R A_{K\pi LM}(Q) = \sum_{M'} A_{K\pi LM'}(Q) D_{M'M}^L(R) \quad (51)$$

$$U_P A_{K\pi LM}(Q) U_P^* = (-1)^{L+\Lambda(\pi)+1} A_{K\pi LM}(Q) \quad (52)$$

$$A_{\Gamma} A_{K\pi LM}(Q) A_{\Gamma}^* = (-1)^{M+\Lambda(\pi)} A_{K\pi L, -M}(Q). \quad (53)$$

Dabei bezieht sich der unitäre Drehoperator U_R in Glg. 51 auf den Drehimpulsoperator $\underline{J}$ des Vektorfeldes $\underline{A}(Q)$, der aus dem Bahndrehimpulsoperator $\underline{L}$ und einem Spindrehimpulsoperator $\underline{S}$ (der nichts mit dem Spindrehimpulsoperator des Atoms zu tun hat) zusammengesetzt ist, $\underline{J} = \underline{L} + \underline{S}$. Der Bahndrehimpulsoperator wirkt auf dem von den Kugelfunktionen aufgespannten $(2L+1)$ -dimensionalen Vektorraum und der Spindrehimpulsoperator auf dem von den sphärischen Einheitsvektoren aufgespannten 3-dimensionalen Raum. Die Vektorkugelfunktionen sind Eigenvektoren von $\underline{L}^2$, $\underline{S}^2$, $\underline{J}^2$ und J_z (Biedenharn und Louck 1981a). Daher muss auch die Transformation der Multipolfelder bei Drehungen, Glg. 51, wie die Transformation eines Zustandsvektors geschrieben werden. Die den elektromagnetischen Multipolfeldern zugeordneten Multipoloperatoren werden nun durch

$$V_{K\pi LM}(P, Q) = i^{L-\Lambda(\pi)-1} A_{K\pi LM}(Q) \cdot P \quad (54)$$

definiert. Zur Untersuchung der Matrixelemente der Multipoloperatoren sind folgende Symmetrieeigenschaften wesentlich (Alder und Steffen 1975).

Die Multipoloperatoren haben die Parität

$$\rho(\pi L) = (-1)^{L+\Lambda(\pi)}, \text{ d.h.} \quad (55)$$

$$U_P V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q}) U_P^* = (-1)^{L+\Lambda(\pi)} V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q}). \quad (56)$$

Die Multipoloperatoren sind Tensoroperatoren vom Rang L bezüglich des atomaren Drehimpulses $\underline{J}$:

$$[J_\nu, V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q})] = [L(L+1)]^{1/2} C_{\pi \nu \pi+L}^{L \ 1 \ L} \times V_{K\pi L, M+L}(\underline{P}, \underline{Q}), \quad (57)$$

wobei mit J_ν die sphärischen Komponenten des Drehimpulsoperators $\underline{J}$ bezeichnet werden:

$$J_{\pm 1} = \mp (1/2)^{1/2} (J_1 \pm i J_2) \quad (58)$$

$$J_0 = J_3. \quad (59)$$

Beim Beweis der Racah'schen Vertauschungsrelationen wird verwendet, dass $\underline{P}$ und $\underline{Q}$ Vektoroperatoren bezüglich des Drehimpulsoperators $\underline{J}$ sind und dass daher die Kugelfunktionen $Y_{L'M}(Q)$ Tensoroperatoren vom Rang L' bezüglich des Drehimpulsoperators $\underline{J}$ sind.

Hermiteische Konjugation

$$V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q})^* = (-1)^{L-1} (-1)^M V_{K\pi L, -M}(\underline{P}, \underline{Q}) \quad (60)$$

Zeitumkehr

$$A_T V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q}) A_T^* = (-1)^{L+M} V_{K\pi L, -M}(\underline{P}, \underline{Q}) \quad (61)$$

Drehungen

$$U_R V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q}) U_R^* = \sum_{M'} V_{K\pi L M'}(\underline{P}, \underline{Q}) D_{M'M}^L(R) \quad (62)$$

wobei der unitäre Drehoperator bezüglich des atomaren Drehimpulsoperators $\underline{J}$ definiert ist. Das Transformationsverhalten bei Drehungen folgt aus der Tensoroperatoreigenschaft.

Drehungen um einen Winkel π um die y-Achse

$$U_R V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q}) U_R^* = (-1)^{L+M} V_{K\pi L, -M}(\underline{P}, \underline{Q}) \quad (63)$$

für $R=R(0, \pi, 0)$ in der Eulerparametrisierung.

Zeitumkehr und Drehung um einen Winkel π um die y-Achse

$$(U_R A_T) V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q}) (U_R A_T)^* = V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q}) \quad (64)$$

Zusammenfassend ergibt sich damit folgende Multipolentwicklung für die elektromagnetischen Wechselwirkungsoperatoren:

$$V_{K\pi}(\underline{P}, \underline{Q}) = (4\pi)^{1/2} \sum_{\pi L M} V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q}) (4L+1)^{1/2} \times \int d\Omega \Lambda(\pi) D_{\pi L}^L(\hat{\underline{R}}) \quad (65)$$

Die Multipoloperatoren haben die Form

$$V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q}) = i^{L-\Lambda(\pi)-1} \times \left[\left(\frac{L+1}{2L+1} \right)^{1/2} j_{L-1}(kQ) [Y_{L-1}(\hat{\underline{Q}}) \times P^1]_M^L - \left(\frac{L}{2L+1} \right)^{1/2} j_{L+1}(kQ) [Y_{L+1}(\hat{\underline{Q}}) \times P^1]_M^L \right] \quad (66)$$

$$V_{K\pi L M}(\underline{P}, \underline{Q}) = i^{L-\Lambda(\pi)-1} j_L(kQ) [Y_L(\hat{\underline{Q}}) \times P^1]_M^L \quad (67)$$

wobei $P^1 = \{P_v^1; v=0, \pm 1\}$ den Satz der sphärischen Komponenten des Vektoroperators $\underline{P}$ bezeichnet. Durch das Transformationsverhalten der Multipoloperatoren bei Drehungen, Raumspiegelung, Zeitumkehr und hermitescher Konjugation werden die Form der Matrixelemente, ihre Symmetrieeigenschaften und Auswahlregeln festgelegt. Diese für die Untersuchung von Winkelkorrelationen wesentlichen Eigenschaften werden im folgenden aufgeführt (Alder und Steffen 1975).

Aus der Tensoroperatoreigenschaft bzw. dem Transformationsverhalten bei Drehungen folgt durch Anwendung des Wigner-Eckart Theorems die Abhängigkeit der Matrixelemente von den magnetischen Quantenzahlen:

$$\langle A M_A | V_{K\pi L M} | B M_B \rangle = (-1)^{J_A - M_A} \begin{pmatrix} J_A & L & J_B \\ -M_A & M & M_B \end{pmatrix}$$

$$x(A \| V_{K\pi L} \| B) \quad (68)$$

Dabei werden die 3jm- oder Wignerkoeffizienten mit

$$\begin{pmatrix} J_A & L & J_B \\ -m_A & m & m_B \end{pmatrix} \equiv (-1)^{L-J_B+m_A} (2J_A+1)^{1/2} C_{m \ m_B \ m_A}^{L \ J_B \ J_A} \quad (69)$$

bezeichnet, und die reduzierten Matrixelemente sind durch

$$(A \| V_{K\pi L} \| B) = \sum_{m_A m m_B} (-1)^{L-m+J_B-m_B} \begin{pmatrix} J_A & L & J_B \\ m_A & m & m_B \end{pmatrix} \times \langle A m_A | V_{K\pi L} | B m_B \rangle \quad (70)$$

definiert. Die reduzierten Matrixelemente sind nur dann ungleich null, wenn die Drehimpulsparameter die Dreiecksregel erfüllen:

$$|J_A - J_B| \leq L \leq J_A + J_B \quad (71)$$

$$J_A + L + J_B \text{ ist ganzzahlig.} \quad (72)$$

Das Matrixelement bzw. der 3jm-Koeffizient ist ausserdem nur dann ungleich null, wenn gilt

$$m_A = m + m_B. \quad (73)$$

Aus dem Transformationsverhalten bei Raumspiegelung folgt die Paritätsauswahlregel. Das reduzierte Matrixelement ist nur dann ungleich null, wenn gilt

$$p_A p(\pi L) p_B = +1 \quad (74)$$

Das Transformationsverhalten bei Zeitumkehr, oder genauer die Invarianz der Multipoloperatoren bezüglich Zeitumkehr und anschliessender Drehung um einen Winkel π um die y-Achse, liefert keine neue Auswahlregel, sondern eine Phasenbeziehung für die Matrixelemente:

$$\langle A m_A | V_{K\pi L} | B m_B \rangle \text{ ist reell} \quad (75)$$

Da die 3jm-Koeffizienten reell sind, sind auch die reduzierten Matrixelemente reell.

Das Transformationsverhalten der Multipoloperatoren bei hermitescher Konjugation und die Phasenbeziehung Glg. 75 für die Matrixelemente führt zu folgender Symmetriebeziehung bezüglich Vertauschung von Anfangs- und Endniveau in den reduzierten Matrixelementen:

$$(A \| V_{K\pi L} \| B) = (-1)^{J_B - J_A + L + 1} (B \| V_{K\pi L} \| A). \quad (76)$$

In der Atom- und Kernspektroskopie ist es üblich, ausgehend von der in Glg. 66 und 67 angegebenen Form der Multipoloperatoren und der asymptotischen Entwicklung der Besselfunktion, zum Grenzfall grosser Wellenlängen überzugehen (Shore und Menzel 1968, Alder und Steffen 1975). Die Näherung für den Grenzfall grosser Wellenlängen ist im folgenden nicht von Belang, weil die reduzierten Matrixelemente der Multipoloperatoren als frequenzabhängige atomare Parameter betrachtet werden, deren Eigenschaften in speziellen Modellen zur Atomstruktur nicht weiter untersucht wird, und wird daher nicht verwendet. Davon abgesehen führt die Näherung für grosse Wellenlängen bei der Untersuchung von Resonanzphänomenen und Strahlungsdämpfung zu prinzipiellen Schwierigkeiten (Dirac 1927b, Moses 1980).

2.3 Übergangswahrscheinlichkeiten und Querschnitte

Die Übergangswahrscheinlichkeiten, Absorptions- und Streuquerschnitte sind proportional zu den Betragsquadraten der Übergangsmatrixelemente (Heitler 1954, Messiah 1961). Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Emission eines Photons κ beim Übergang aus dem atomaren Anfangszustand AM_A in den Endzustand BM_B ist gegeben durch:

$$\frac{dW}{d\Omega} (AM_A \rightarrow BM_B, \kappa) = 4\pi Q(\kappa) |\langle BM_B, \kappa | T | AM_A \rangle|^2 \quad (77)$$

$$Q(\kappa) = (L/4\pi)^3 \kappa^2 \quad (78)$$

ist die Zustandsdichte, $d\Omega$ das Raumwinkelement in Richtung des Wellenvektors,

$$d\Omega = \sin\beta \, d\beta \, d\alpha \quad (79)$$

und T der Übergangsoperator auf der Energieschale, d.h.

$$E_B + \kappa = E_A \quad (80)$$

Der Absorptionsquerschnitt für die Absorption eines Photons κ beim Übergang von AM_A nach BM_B ist durch

$$b(AM_A, \kappa \rightarrow BM_B) = \frac{4\pi}{\Phi} |\langle BM_B | T | AM_A, \kappa \rangle|^2 \quad (81)$$

gegeben, wobei der Photonenfluss Φ gleich $1/L^3$ ist, weil der ungestörte Hamiltonoperator des Strahlungsfelds auf ein Photon im Kastenvolumen normiert ist. Der Streuquerschnitt für elastische und inelastische Einphotonenstreuung, also Rayleigh- oder Ramanstreuung, von AM_A nach CM_C ist gleich

$$\frac{\alpha b}{\alpha \Omega_{\kappa}} (AM_A, \kappa_1 \rightarrow CM_C, \kappa_2) = 4\pi \frac{Q(\kappa_2)}{\Phi_1} \times |\langle CM_C, \kappa_2 | T | AM_A, \kappa_1 \rangle|^2 \quad (82)$$

Übergangswahrscheinlichkeiten und Querschnitte für Multiphotonenprozesse werden wie bei der Einphotonenemission, -absorption und Rayleigh- oder Ramanstreuung definiert, so z.B. für die Zweiphotonenemission durch

$$\frac{\alpha^2 W}{\alpha \Omega_{\kappa_1} \alpha \Omega_{\kappa_2}} (AM_A \rightarrow CM_C, \kappa_1 \kappa_2) = 4\pi Q(\kappa_1) Q(\kappa_2) \times |\langle CM_C, \kappa_1 \kappa_2 | T | AM_A \rangle|^2 \quad (83)$$

für die Zweiphotonenabsorption durch

$$b(AM_A, \kappa_1 \kappa_2 \rightarrow CM_C) = \frac{4\pi}{\Phi_1 \Phi_2} \times |\langle CM_C | T | AM_A, \kappa_1 \kappa_2 \rangle|^2 \quad (84)$$

und für die Hyperramanstreuung durch

$$\frac{\alpha b}{\alpha \Omega_{\kappa_3}} (AM_A, \kappa_1 \kappa_2 \rightarrow DM_D, \kappa_3) = 4\pi \frac{Q(\kappa_3)}{\Phi_1 \Phi_2} \times |\langle DM_D, \kappa_3 | T | AM_A, \kappa_1 \kappa_2 \rangle|^2 \quad (85)$$

Bei einem allgemeinen Multiphotonenprozess N-ter Ordnung unterscheiden sich der Anfangszustand i und der Endzustand f in den Besetzungszahlen von N Moden um eins. Das Übergangsmatrixelement in niedrigster Ordnung Störungsrechnung ist durch

$$\langle f|T|i\rangle = \sum_{n_1 \dots n_{N-1}} \langle f|V|n_{N-1}\rangle (E_i - E_{n_{N-1}})^{-1} \times \langle n_{N-1}|V|n_{N-2}\rangle (E_i - E_{n_{N-2}})^{-1} \dots \times \langle n_1|V|i\rangle \quad (86)$$

mit $E_i = E_f$ gegeben (Heitler 1954, Messiah 1961). Die Summe über die Zwischenzustände $n_1 \dots n_{N-1}$ durchläuft alle Quantenzahlen, für welche die Matrixelemente des Wechselwirkungsoperators V nicht verschwinden. Nur wenn in den Energienennern die Energie der am Prozess beteiligten Photonen sowie Summen und Differenzen der Photonenenergien um ein Vielfaches der Linienbreiten von den atomaren Energiedifferenzen abweichen, ist die Störungsrechnung für die Übergangsmatrixelemente sinnvoll. Nach Abschnitt 2.1 ist $\langle n_{i+1}|V|n_i\rangle$ nur dann ungleich null, wenn sich die Besetzungszahlvektoren der Zustände n_{i+1} und n_i in der Besetzungszahl einer einzigen Mode um eins unterscheiden. Für einen Multiphotonenprozess N -ter Ordnung gibt es genau $N!$ verschiedene Möglichkeiten, um vom Anfangszustand i zum Endzustand f zu gelangen, entsprechend den $N!$ möglichen Reihenfolgen, in der die Besetzungszahlen von N Moden um eins geändert werden können. Die in $n_1 \dots n_{N-1}$ enthaltenen Summen über die atomaren Quantenzahlen laufen jeweils über alle atomaren Zustände. Die Übergangsmatrixelemente bestehen daher aus $N!$ Beiträgen, die im folgenden mit römischen Ziffern numeriert werden:

$$\langle f|T|i\rangle = \langle f|T|i\rangle_I + \langle f|T|i\rangle_{II} + \dots + \langle f|T|i\rangle_{N!} \quad (87)$$

Die Übergangsmatrixelemente für einige Multiphotonenprozesse, die später ausführlicher betrachtet werden, sind auf den drei folgenden Seiten explizit aufgeführt.

Zweiphotonenabsorption

$$\langle C\pi_C|T|A\pi_A, k_1 k_2\rangle = \sum_{B\pi_B} \{ \langle C\pi_C|V_{k_2}|B\pi_B\rangle (k_1 - E_{BA})^{-1} \langle B\pi_B|V_{k_1}|A\pi_A\rangle + \langle C\pi_C|V_{k_1}|B\pi_B\rangle (k_2 - E_{BA})^{-1} \langle B\pi_B|V_{k_2}|A\pi_A\rangle \} \quad (88)$$

Zweiphotonenemission

$$\langle C\pi_C, k_1 k_2|T|A\pi_A\rangle$$

$$= \sum_{B \neq A} \{ \langle C \pi_C | V_{K_2}^* | B \pi_B \rangle (-K_1 - E_{BA})^{-1} \langle B \pi_B | V_{K_1}^* | A \pi_A \rangle + \langle C \pi_C | V_{K_1}^* | B \pi_B \rangle (-K_2 - E_{BA})^{-1} \langle B \pi_B | V_{K_2}^* | A \pi_A \rangle \} \quad (89)$$

Rayleigh- und Ramanstreuung (C=A und C≠A)

$$\langle C \pi_C, K_2 | T | A \pi_A, K_1 \rangle \quad (90)$$

$$= \sum_{B \neq A} \{ \langle C \pi_C | V_{K_2}^* | B \pi_B \rangle (K_1 - E_{BA})^{-1} \langle B \pi_B | V_{K_1} | A \pi_A \rangle + \langle C \pi_C | V_{K_1} | B \pi_B \rangle (-K_2 - E_{BA})^{-1} \langle B \pi_B | V_{K_2}^* | A \pi_A \rangle \}$$

Dreiphotonenabsorption

$$\langle 0\pi_D | T | A\pi_A, k_1 k_2 k_3 \rangle$$

$$= \sum_{0\pi_B} \sum_{C\pi_C} \{ \langle 0\pi_D | V_{k_3} | C\pi_C \rangle (k_1 + k_2 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{k_2} | B\pi_B \rangle (k_1 - E_{BA})^{-1} \\ \times \langle B\pi_B | V_{k_1} | A\pi_A \rangle \\ + \langle 0\pi_D | V_{k_3} | C\pi_C \rangle (k_1 + k_2 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{k_1} | B\pi_B \rangle (k_2 - E_{BA})^{-1} \\ \times \langle B\pi_B | V_{k_2} | A\pi_A \rangle \\ + \langle 0\pi_D | V_{k_2} | C\pi_C \rangle (k_1 + k_3 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{k_1} | B\pi_B \rangle (k_3 - E_{BA})^{-1} \\ \times \langle B\pi_B | V_{k_3} | A\pi_A \rangle \\ + \langle 0\pi_D | V_{k_2} | C\pi_C \rangle (k_1 + k_3 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{k_3} | B\pi_B \rangle (k_1 - E_{BA})^{-1} \\ \times \langle B\pi_B | V_{k_1} | A\pi_A \rangle \\ + \langle 0\pi_D | V_{k_1} | C\pi_C \rangle (k_2 + k_3 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{k_3} | B\pi_B \rangle (k_2 - E_{BA}) \\ \times \langle B\pi_B | V_{k_2} | A\pi_A \rangle \\ + \langle 0\pi_D | V_{k_1} | C\pi_C \rangle (k_2 + k_3 - E_{BA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{k_2} | B\pi_B \rangle (k_3 - E_{BA})^{-1} \\ \times \langle B\pi_B | V_{k_3} | A\pi_A \rangle \}$$

(91)

Hyperrayleigh- und Hyperramanstreuung ($D=A$ und $D \neq A$)

$$\langle D\pi_D, K_3 | T | A\pi_A, K_1 K_4 \rangle$$

$$= \sum_{B\pi_B} \sum_{C\pi_C} \{ \langle D\pi_D | V_{K_3}^* | C\pi_C \rangle (K_1 + K_4 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{K_4} | B\pi_B \rangle (K_1 - E_{BA})^{-1} \\ \times \langle B\pi_B | V_{K_1} | A\pi_A \rangle$$

$$+ \langle D\pi_D | V_{K_3}^* | C\pi_C \rangle (K_1 + K_4 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{K_1} | B\pi_B \rangle (K_4 - E_{BA})^{-1}$$

$$\times \langle B\pi_B | V_{K_4} | A\pi_A \rangle$$

$$+ \langle D\pi_D | V_{K_4} | C\pi_C \rangle (K_1 - K_3 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{K_1} | B\pi_B \rangle (-K_3 - E_{BA})^{-1}$$

$$\times \langle B\pi_B | V_{K_3}^* | A\pi_A \rangle$$

$$+ \langle D\pi_D | V_{K_4} | C\pi_C \rangle (K_1 - K_3 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{K_3}^* | B\pi_B \rangle (K_1 - E_{BA})^{-1}$$

$$\times \langle B\pi_B | V_{K_1} | A\pi_A \rangle$$

$$+ \langle D\pi_D | V_{K_1} | C\pi_C \rangle (K_4 - K_3 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{K_3}^* | B\pi_B \rangle (K_4 - E_{BA})^{-1}$$

$$\times \langle B\pi_B | V_{K_4} | A\pi_A \rangle$$

$$+ \langle D\pi_D | V_{K_1} | C\pi_C \rangle (K_4 - K_3 - E_{CA})^{-1} \\ \times \langle C\pi_C | V_{K_4} | B\pi_B \rangle (K_3 - E_{BA})^{-1}$$

$$\times \langle B\pi_B | V_{K_3}^* | A\pi_A \rangle \}$$

(92)

Im Resonanzfall streben in diesen Ausdrücken einige der Energienenner gegen null. Der Einfluss der Strahlungsdämpfung im Resonanzfall lässt sich phänomenologisch durch Einführung komplexer Energien für die Zwischenniveaus berücksichtigen (Weisskopf 1933):

$$E_B \rightarrow E_B + \Delta_B - i\Gamma_B. \quad (93)$$

Dabei ist Δ_B die Linienverschiebung, die meist zu vernachlässigen ist, und Γ_B die Linienbreite, die sich aus den partiellen Linienbreiten für die verschiedenen möglichen Zerfälle des Niveaus B zusammensetzt:

$$\Gamma_B = \sum_C \Gamma(B \rightarrow C). \quad (94)$$

Die Linienbreite Γ_B kann aus Daten über atomare Oszillatorstärken empirisch abgeschätzt werden.

2.4 Dichte- und Effizienzmatrizen

Der Zustand eines Systems wird im allgemeinen nicht durch einen Zustandsvektor, sondern durch einen Dichteoperator bzw. dessen Matrixdarstellung, die Dichtematrix, beschrieben (Böhm 1979, Fick 1979). Der Dichteoperator ist ein positiv semidefiniter hermitescher Operator, dessen Spur meist auf eins normiert wird. Spezielle Dichteoperatoren sind die Projektionsoperatoren auf eindimensionale Unterräume des Zustandsraums. Die entsprechenden Zustände werden als reine Zustände bezeichnet, alle anderen als gemischte Zustände. Der Erwartungswert einer Observablen A für ein System, dessen Zustand durch einen Dichteoperator ρ beschrieben wird, ist durch

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(A\rho) / \text{Tr}\rho \quad (95)$$

gegeben. Der Zustand eines Systems, an dem die Eigenwerte $a_1, a_2, \dots$ einer Observablen A mit den relativen Häufigkeiten $p(a_1), p(a_2), \dots$ gemessen werden, wird unmittelbar nach der Messung durch den Dichteoperator

$$\rho = \sum_i p(a_i) \Lambda(a_i) / \text{Tr} \Lambda(a_i) \quad (96)$$

beschrieben, wobei $\Lambda(a_i)$ den Projektionsoperator auf den von den Eigenzuständen zum Eigenwert a_i aufgespannten Unterraum bezeichnet:

$$\Lambda(a_i) = \sum_{\nu} |a_i, \nu\rangle \langle a_i, \nu| \quad (97)$$

$$A |a_i, \nu\rangle = a_i |a_i, \nu\rangle \quad (98)$$

Der Dichteoperator eines Systems, dessen Zustand vor einer Messung durch den Dichteoperator ρ beschrieben wird, ist nach der Messung der Observablen A durch

$$\rho' = \sum_i \Lambda(a_i) \rho \Lambda(a_i) \quad (99)$$

gegeben. Falls durch die Messung eine Teilgesamtheit mit einem bestimmten Eigenwert a der Observablen A herausgegriffen wird, so wird der Zustand der Teilgesamtheit durch den Dichteoperator

$$\rho' = \Lambda(a) \rho \Lambda(a) / \text{Tr}(\Lambda(a) \rho) \quad (100)$$

beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit bzw. relative Häufigkeit, mit der ein Eigenwert a einer Observablen A an einem System im Zustand ρ gemessen wird, ist durch

$$p(a) = \text{Tr}(\Lambda(a) \rho) / \text{Tr} \rho \quad (101)$$

gegeben. Die Projektionsoperatoren $\Lambda(a)$ beschreiben Observablen, deren Erwartungswerte Auskunft über den Zustand des Systems geben. Zur Beschreibung nichtidealer Messungen wird eine Verallgemeinerung der Projektionsoperatoren verwendet, die Effizienzoperatoren. Falls bei der Messung an einem System im Zustand ρ der Satz von Eigenwerten $a_1 \dots a_n$ einer Observablen mit unterschiedlichen relativen Empfindlichkeiten $\epsilon_1 \dots \epsilon_n$ gemessen werden, ist die Wahrscheinlichkeit, dass einer der Eigenwerte gemessen wird, durch

$$p(a_1 \dots a_n) = \sum_{i=1}^n \epsilon_i p(a_i) = \text{Tr}(\epsilon \rho) / \text{Tr} \rho \quad (102)$$

$$\epsilon = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \Lambda(a_i) \quad (103)$$

gegeben. Glg.103 definiert den Effizienzoperator ε (Steffen und Alder 1975a). Wie durch den Dichteoperator ρ der Begriff des Zustands eines Systems von dem eines reinen Zustands auf den eines gemischten Zustands erweitert wird, dient der Effizienzoperator dazu, den Begriff der idealen Messung einer Eigenschaft, beschrieben durch den Projektionsoperator auf den Eigenraum eines Eigenwerts der Observablen, auf den einer nichtidealen Messung zu erweitern. Abgesehen von dieser Analogie, müssen die Dichte- von den Effizienzoperatoren unterschieden werden, da die Dichteoperatoren Zustände und die Effizienzoperatoren Observablen beschreiben.

In den folgenden Abschnitten werden die für die Winkelkorrelationstheorie wesentlichen Eigenschaften der Dichte-, Projektions- und Effizienzoperatoren angegeben. Dazu wird eine als Multipolentwicklung bezeichnete spezielle Darstellung der entsprechenden Matrizen in einer Basis von Drehimpulseigenzuständen eingeführt (Steffen und Alder 1975a).

2.4.1 Atome

Die Dichtematrix, die eine Gesamtheit von Atomen beschreibt, zerfällt entsprechend der Zerlegung des atomaren Zustandsraums in Unterräume für die Niveaus A, B, ... in Untermatrizen, die Abbildungen zwischen diesen Unterräumen darstellen:

$$\rho = (\rho(A, B)) \quad (104)$$

$$\rho(A, B) = (\langle A \uparrow_A | \rho | B \uparrow_B \rangle). \quad (105)$$

Glg. 105 bezeichnet die Untermatrix zu den Niveaus A und B. Bei Drehung der Zustände,

$$\begin{aligned} |A \uparrow_A\rangle &\rightarrow |A \uparrow_A\rangle_R \equiv U_R |A \uparrow_A\rangle \\ &= \sum_{\uparrow'_A} |A \uparrow'_A\rangle D^{\uparrow_A}_{\uparrow'_A \uparrow_A}(R), \end{aligned} \quad (106)$$

transformieren sich die Dichtematrixelemente nach der Produktdarstellung

$$D^{\uparrow_A*} \otimes D^{\uparrow_B}$$

der Drehgruppe. Mit Hilfe der Clebsch-Gordan Entwicklung der Produkte der Drehmatrixelemente im Ausdruck für die transformierten Dichtematrixelemente lassen sich Linearkombinationen der Dichtematrixelemente finden, die sich bei Drehung der Zustände nach irreduziblen Darstellungen D^k , $|J_A - J_B| \leq k \leq J_A + J_B$, transformieren (Steffen und Alder 1975a). Diese werden als Dichtetensores bezeichnet und sind durch

$$q_q^k(A, B) = \sum_{\pi_A \pi_B} \langle A \pi_A | q | B \pi_B \rangle (-1)^{J_B + \pi_B} (\sqrt{k+1})^{1/2} \times \begin{pmatrix} J_B & J_A & k \\ -\pi_B & \pi_A & q \end{pmatrix} \quad (107)$$

gegeben. Die Beziehung zwischen Dichtetensores und Dichtematrixelementen ist mittels Orthogonalitätsbeziehungen für die Wignerkoefizienten umkehrbar. Die Entwicklung der Dichtematrixelemente nach Dichtetensores, die auch als Multipolentwicklung der Dichtematrixelemente bezeichnet wird, ist dann durch

$$\langle A \pi_A | q | B \pi_B \rangle = \sum_{kq} (-1)^{J_B + \pi_B} (\sqrt{k+1})^{1/2} \times \begin{pmatrix} J_B & J_A & k \\ -\pi_B & \pi_A & q \end{pmatrix} q_q^k(A, B) \quad (108)$$

gegeben. Die Dichtetensores transformieren sich bei Drehung der Zustandsvektoren nach der Darstellung D^k der Drehgruppe:

$$q_q^k(A, B) \rightarrow q_q^k(A, B)_R = \sum_{q'} q_{q'}^k(A, B) D_{q'q}^k(R). \quad (109)$$

Durch Einführung der sphärischen Einheitstensores

$$U_q^k(J_A, J_B) = \langle J_A \pi_A | U_q^k(J_A, J_B) | J_B \pi_B \rangle \quad (110)$$

$$\langle J_A \pi_A | U_q^k(J_A, J_B) | J_B \pi_B \rangle = (-1)^{J_A + \pi_A} (\sqrt{k+1})^{1/2} \times \begin{pmatrix} J_A & J_B & k \\ -\pi_A & \pi_B & q \end{pmatrix} \quad (111)$$

lassen sich die oben aufgeführten Beziehungen übersichtlicher in Matrixschreibweise angeben. Dazu werden folgende Eigenschaften der Einheitstensores benötigt.

Der zu $U_q^k(J_A J_B)$ hermitesch konjugierte Einheitstensor $U_q^{k*}(J_A J_B)$ ist durch

$$\langle J_B \uparrow_B | U_q^{k*}(J_A J_B) | J_A \uparrow_A \rangle = \langle J_A \uparrow_A | U_q^k(J_A, J_B) | J_B \uparrow_B \rangle \quad (112)$$

definiert und hat die Eigenschaft

$$U_q^{k*}(J_A, J_B) = (-1)^{J_A - J_B + q} U_{-q}^k(J_B, J_A). \quad (113)$$

Orthonormalität bezüglich des Spurprodukts:

$$\text{Tr}(U_q^{k*}(J_A, J_B) U_{q'}^{k'}(J_A J_B)) = \delta_{kk'} \delta_{qq'} \quad (114)$$

Einheitsoperatoreigenschaft:

$$\sum_{kq} U_q^{k*}(J_A J_B) \otimes U_q^k(J_A J_B) = 1_{J_A+1} \otimes 1_{J_B+1} \quad (115)$$

Damit schreibt sich die Definition der Dichtektensoren als

$$\varrho_q^k(A, B) = \text{Tr}(\varrho(A, B) U_q^k(J_B J_A)) \quad (116)$$

und die Multipolentwicklung der Untermatrix als

$$\varrho_q^k(A, B) = \sum_{k'q'} U_q^{k*}(J_B, J_A) \varrho_{q'}^{k'}(A, B). \quad (117)$$

Der zu $\rho_q^k(A, B)$ hermitesch konjugierte Dichtektensor wird durch

$$\varrho_q^{k*}(A, B) = \text{Tr}(\varrho(A, B) U_q^{k*}(J_A, J_B)) \quad (118)$$

definiert. Da die Dichtematrix hermitesch ist, ist die Untermatrix $\rho(B, A)$ hermitesch konjugiert zur Untermatrix $\rho(A, B)$,

$$\varrho(B, A) = \varrho(A, B)^* \quad (119)$$

$$\langle B \uparrow_B | \varrho | A \uparrow_A \rangle = \langle A \uparrow_A | \varrho | B \uparrow_B \rangle^* \quad (120)$$

Der Dichtektensor $\rho_q^k(B, A)$ der Untermatrix $\rho(B, A)$ ist daher durch

$$\varrho_q^k(B, A) = \text{Tr}(\varrho(B, A) U_q^k(J_A, J_B)) \quad (121)$$

$$= \text{Tr} (\varrho (A, B) U_q^{K*} (J_A, J_B)) = \varrho_q^{K*} (A, B)^* \quad (122)$$

gegeben. Wegen Glg. 113 gilt auch

$$\varrho_q^K (B, A)^* = (-1)^{J_A - J_B + q} \varrho_{-q}^K (A, B). \quad (123)$$

Aus den Eigenschaften der Wignerkoeffizienten folgt weiter

$$\varrho_0^0 (A, B) = 0 \quad \text{für } J_A \neq J_B \quad (124)$$

$$\sum_A (2J_A + 1)^{1/2} \varrho_0^0 (A, A) = \text{Tr} \varrho. \quad (125)$$

Alle in diesem Abschnitt aufgeführten Beziehungen für die den Untermatrizen der Dichtematrix entsprechenden Dichtetensoren gelten ebenso für die Untermatrizen der Matrix eines beliebigen hermiteschen Operators in einer Basis von Drehimpulseigenzuständen des atomaren Hamiltonoperators, insbesondere auch für die Projektions- und Effizienzoperatoren, und brauchen für diese Operatoren nicht gesondert betrachtet zu werden.

Eine Beziehung, bei deren Herleitung die Einheitsoperatoreigenschaft verwendet wird, sei angegeben. Der Erwartungswert einer Observablen X für ein System im Zustand ρ lässt sich wie folgt durch die Dichtetensoren und die Tensoren der Untermatrizen der Matrixdarstellung von X ausdrücken:

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \sum_{A \Gamma_A} \sum_{B \Gamma_B} \langle A \Gamma_A | \varrho | B \Gamma_B \rangle \langle B \Gamma_B | X | A \Gamma_A \rangle \\ &= \sum_{A, B} \sum_{Kq} \varrho_q^{K*} (A, B) X_q^K (B, A) \end{aligned} \quad (126)$$

wobei die Tensoren der Untermatrix $X(B, A)$ von X durch

$$X_q^K (B, A) = \text{Tr} (U_q^K (J_A, J_B) X(B, A)) \quad (127)$$

definiert sind. Die mathematischen Eigenschaften der Dichte- und Effizienztensoren sowie ihre physikalische Bedeutung sind in zahlreichen Übersichts-

artikeln und Monographien beschrieben worden (Fano und Racah 1959, Gabriel und Bosse 1971, Robson 1974, Steffen und Alder 1975a, Biedenharn und Louck 1981a, Blum 1981). Für die Herleitung der aufgeführten Resultate sei auf diese Werke verwiesen.

2.4.2 Photonen

Die Dichtematrix, welche eine Gesamtheit von Photonen mit einem festen Wellenvektor $\underline{k}$ beschreibt (Einphotonenbesetzungszustände) ist eine 2×2 Matrix in den zirkularen Polarisationszuständen $\tau = \pm 1$:

$$\begin{pmatrix} \langle +1 | \rho | +1 \rangle & \langle +1 | \rho | -1 \rangle \\ \langle -1 | \rho | +1 \rangle & \langle -1 | \rho | -1 \rangle \end{pmatrix} \quad (128)$$

Jede hermitesche 2×2 Matrix lässt sich als Linearkombination der Einheitsmatrix 1_2 und der drei Paulimatrizen ausdrücken:

$$\rho(\hat{\underline{k}} | \underline{P}) = \frac{1}{2} (1_2 + P_1 b_1 + P_2 b_2 + P_3 b_3) \quad (129)$$

$$= \frac{1}{2} (1_2 + \underline{P} \cdot \underline{b}) \quad (130)$$

wobei

$$b_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, b_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix}, b_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (131)$$

die Paulimatrizen sind, und mit P_1 , P_2 und P_3 die Stokesparameter bezeichnet werden. In Glg. 130 wurden die Stokesparameter zu einem Zeilenvektor $\underline{P}$ und die drei Paulimatrizen zu einem Spaltenvektor $\underline{b}$ zusammengefasst. Die Dichtematrix, ausgedrückt durch die Stokesparameter, hat folgende Form:

$$\rho(\hat{\underline{k}} | \underline{P}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_3 & P_1 - iP_2 \\ P_1 + iP_2 & 1 - P_3 \end{pmatrix}. \quad (132)$$

Nach Definition der sphärischen Einheitsvektoren haben die Stokesparameter folgende physikalische Bedeutung:

$$\underline{P} = (0, 0, \pm 1) \quad \text{für } \begin{matrix} R \\ L \end{matrix} \} \text{ zirkuläre Polarisation} \quad (133)$$

$$\underline{P} = (\mp 1, 0, 0) \quad \text{für } \begin{matrix} x \\ y \end{matrix} \} \text{ lineare Polarisation} \quad (134)$$

$$\underline{P} = (-\cos 2\chi, -\sin 2\chi, 0) \text{ für}$$

lineare Polarisation mit einem Winkel χ zur x-Achse. (135)

Alle anderen Sätze von Stokesparametern entsprechen einer elliptischen und/oder partiellen Polarisation. Wegen

$$\text{Tr}(\underline{Q}^2) = \frac{1}{2} (1 + \underline{P} \cdot \underline{P}^T) \quad (136)$$

sind die in Glg. 133 bis 135 aufgeführten Polarisationszustände reine bzw. vollständig polarisierte Zustände (Polarisationsgrad $P=1$), während im allgemeinen Fall die Polarisationszustände gemischte bzw. partiell polarisierte Zustände sind (Polarisationsgrad $P<1$). Der Fall $P=0$ entspricht einem unpolarisierten Zustand. Die Dichtematrix ist dann proportional zur Einheitsmatrix:

$$\underline{Q}(\hat{\underline{K}} \underline{Q}) = \frac{1}{2} \underline{1}_2. \quad (137)$$

Analog zu den Polarisationsdichtematrizen $\rho(\underline{k}, \underline{P})$, welche die Präparation eines Photonenstrahls mit Wellenvektor $\underline{k}$ beschreiben, werden Polarisations-effizienzmatrizen $\epsilon(\underline{k}, \underline{Q})$ definiert, welche die polarisationsempfindliche Detektion von Photonen mit Wellenvektor $\underline{k}$ beschreiben:

$$\epsilon(\hat{\underline{K}}, \underline{Q}) = \frac{1}{2} (1_2 + \underline{Q} \cdot \underline{\hat{Q}}) E(\underline{Q}). \quad (138)$$

Die physikalische Bedeutung der Parameter Q_1 , Q_2 , Q_3 und $E(\underline{Q})$ folgt aus der Definition des Erwartungswertes der Observablen $\epsilon(\underline{k}, \underline{Q})$ für eine Gesamtheit von Photonen mit Wellenvektor $\underline{k}$, deren Polarisationszustand durch eine Dichtematrix $\rho(\underline{k}, \underline{P})$ beschrieben wird:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon(\hat{\underline{K}} \underline{Q}) \rangle &= \text{Tr}(\epsilon(\hat{\underline{K}} \underline{Q}) \underline{Q}(\hat{\underline{K}} \underline{P})) \\ &= \frac{1}{2} (1 + \underline{Q} \cdot \underline{P}^T) E(\underline{Q}). \end{aligned} \quad (139)$$

Für $\underline{P}=(0,0,0)$, d.h. einen unpolarisierten Photonenstrahl, gilt für beliebiges $\underline{Q}$:

$$\langle \epsilon(\hat{\underline{K}} \underline{Q}) \rangle = \frac{1}{2} E(\underline{Q}). \quad (140)$$

$E(\underline{Q})/2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Detektor, der durch die Effizienzmatrix $\epsilon(\underline{k}, \underline{Q})$ beschrieben wird, ein Photon aus dem unpolarisierten Strahl registriert. Für $\underline{P}=\underline{Q}$, d.h. einen Photonenstrahl, dessen Stokesparameter gleich den "Effizienzparametern" des Detektors sind, gilt im Falle

eines idealen Detektors ($Q=1$) und eines vollständig polarisierten Photonenstrahls ($P=1$):

$$\langle e(\hat{k}, \underline{Q}) \rangle = E(\underline{Q}) \quad (141)$$

Der Detektor registriert mit der Wahrscheinlichkeit $E(\underline{Q})$ ein Photon aus einem solchen Strahl. Für $\underline{P}=-\underline{Q}$, d.h. einen Photonenstrahl, dessen Stokesparameter das umgekehrte Vorzeichen wie die Effizienzparameter des Detektors haben, gilt unter den Voraussetzungen $P=1$ und $Q=1$:

$$\langle e(\hat{k}, \underline{Q}) \rangle = 0. \quad (142)$$

Der Detektor registriert keine Photonen aus einem solchen Strahl.

Ein Detektor mit $\underline{Q}=0$ registriert bei einem Photonenstrahl mit beliebiger Polarisation wegen

$$\langle e(\hat{k}, \underline{Q}) \rangle = \frac{1}{2} E(\underline{Q}) \quad (143)$$

ein Photon mit der von $\underline{P}$ unabhängigen Wahrscheinlichkeit $E(\underline{Q})/2$. Ein idealer polarisationsempfindlicher Detektor ($Q=1$) wird durch die folgenden Effizienzparameter beschrieben:

$$\underline{Q} = (0, 0, \pm 1) \quad \text{für } \begin{Bmatrix} R \\ L \end{Bmatrix} \text{ } \} \text{ zirkuläre Polarisation} \quad (144)$$

$$\underline{Q} = (\mp 1, 0, 0) \quad \text{für } \begin{Bmatrix} x \\ y \end{Bmatrix} \text{ } \} \text{ lineare Polarisation} \quad (145)$$

$$\underline{Q} = (-\cos 2\chi, -\sin 2\chi, 0) \quad \text{für} \\ \text{in einem Winkel } \chi \text{ zur x-Achse lineare Polarisation.} \quad (146)$$

$\underline{Q} = (0, 0, 0)$ beschreibt einen vollständig polarisationsunempfindlichen Detektor. Falls $Q=1$ und $E(\underline{Q})=1$ ist, entspricht die Effizienzmatrix $\epsilon(\hat{k}, \underline{Q})$ einem Projektionsoperator auf einen eindimensionalen Unterraum des zweidimensionalen Raums der Polarisationszustände, falls $Q=0$ und $E(\underline{Q})=2$ ist, entspricht die Effizienzmatrix dem Einheitsoperator. Nichtideale Messungen bzw. Detektoren werden durch Effizienzparameter mit $0 < Q < 1$ beschrieben. Ausführliche Beschreibungen der Polarisation elektromagnetischer Strahlung findet man in der Literatur (Robson 1974, Steffen und Alder 1975a, Blum 1981)

2.5 Winkelkorrelationstheorie

Der Begriff der Winkelverteilung und -korrelation bei Absorption, Emission und Streuung elektromagnetischer Strahlung wird anhand einiger Beispiele erläutert (Steffen und Alder 1975a, Alder und Winther 1975). Ausgehend von den Querschnitten und Übergangswahrscheinlichkeiten für reine Zustände, wird die Definition allgemeiner Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten bei nichtidealer Präparation des Anfangszustands und nicht-idealer Detektion des Endzustands aufgrund heuristischer Überlegungen angegeben. Die Möglichkeit einer grundlegenden Herleitung dieser Größen, ausgehend von der Zeitentwicklung des Systems Atom und Strahlungsfeld, wird kurz umrissen.

2.5.1 Einphotonenabsorptionsquerschnitt

Die in Abschnitt 2.3 angegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten, Absorptions- und Streuquerschnitte sind für Übergänge zwischen reinen Zuständen definiert, z.B. der Absorptionsquerschnitt für die Absorption eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}$ und zirkularer Polarisation τ beim Übergang aus einem atomaren Zustand AM_A in einen Zustand BM_B :

$$\sigma(AM_A, \underline{k}\tau \rightarrow BM_B) = \frac{2\pi}{\Phi} |\langle BM_B | T | AM_A, \underline{k}\tau \rangle|^2 \quad (147)$$

Der Absorptionsquerschnitt Glg. 147 lässt sich unter Verwendung der in Abschnitt 2.4 eingeführten Begriffe als

$$\sigma(AM_A, \underline{k}\tau \rightarrow BM_B) = \frac{2\pi}{\Phi} \quad (148)$$

$$\times \text{Tr}_B \{ \Lambda(BM_B) (B | T | A \underline{k}) \Lambda(AM_A) \otimes \Lambda(\underline{k}\tau) (A \underline{k} | T^* | B) \}$$

schreiben, wobei

$$(B | T | A \underline{k}) = (\langle BM_B | T | AM_A \underline{k}\tau \rangle) \quad (149)$$

die $(2J_B+1) \cdot (2J_A+1)$ dimensionale Matrix der Übergangsmatrixelemente bezeichnet und

$$(A \underline{k} | T^* | B) = (B | T | A \underline{k})^* \quad (150)$$

die dazu hermitesch konjugierte Matrix. Mit $\Lambda(AM_A)$, $\Lambda(BM_B)$ und $\Lambda(\underline{k}\tau)$ werden die Matrizen der Projektionsoperatoren auf die eindimensionalen Unterräume von $\mathcal{H}_A$ bzw. $\mathcal{H}_S$ bezeichnet, die von den Zuständen AM_A , BM_B bzw. $1_{\underline{k}\tau}$ aufgespannt werden. Mit Tr_B wird die Spur über die Unterzustände des Niveaus B benannt, die in Glg. 148 gleich der Spur über das gesamte Matrixprodukt ist. Analog werden später partielle Spuren über die Unterzustände von Niveaus bezeichnet und die partielle Spur über die Polarisationszustände eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}$ mit $\text{Tr}_{\underline{k}}$. Eine zusätzliche Integration über die Richtung eines Wellenvektors, welche der Spurbildung über den "Richtungszustand" eines Photons entspricht, wird später mit $\text{Tr}_{\underline{k}}$ bezeichnet:

$$\text{Tr}_{\underline{k}} = \int d\Omega(\underline{k}) \cdot \sum_{\tau} \quad (151)$$

Meistens wird der Querschnitt für die Absorption eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}$ beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau B betrachtet. Dieser wird, ausgehend vom Querschnitt Glg. 148, durch Mittelung über die Anfangszustände und Summation über die Endzustände definiert,

$$\sigma(A(\underline{k}) \rightarrow B) = \frac{1}{2} \frac{1}{2J_A+1} \sum_{M_A M_B \tau} \sigma(A M_A \underline{k} \tau \rightarrow B M_B) \quad (152)$$

und lässt sich auch als

$$\text{Tr}_B \{ \Lambda(B) (B | T | A \underline{k}) \varrho(A) \otimes \varrho(\underline{k} \underline{0}) (A \underline{k} | T^* | B) \} \quad (153)$$

schreiben, wobei $\Lambda(B)$ die Matrix des Projektionsoperators auf den Unterraum des Niveaus B bezeichnet,

$$\Lambda(B) = 1_{2J_B+1} \quad (154)$$

und mit

$$\varrho(A) \equiv \varrho(A, A) = \frac{1}{2J_A+1} 1_{2J_A+1} \quad (155)$$

$$\varrho(\underline{k} \underline{0}) = \frac{1}{2} 1_2 \quad (156)$$

die Untermatrix der Dichtematrix für das Niveau A bzw. die Polarisationsdichtematrix für einen unpolarisierten Photonenstrahl mit Wellenvektor $\underline{k}$ bezeichnet wird.

Der Absorptionsquerschnitt für die Absorption eines Photons aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}$ und Polarisationszustand $\rho(\underline{k}, \underline{P})$ beim Übergang aus einem Niveau A, dessen Präparation durch die Dichtematrix $\rho(A)$ beschrieben wird, in ein Niveau B, dessen Detektion durch die Effizienzmatrix $\varepsilon(B)$ beschrieben wird - der Prozess ist in Bild 1 in einem Energieniveauschema dargestellt - ist also im allgemeinen gegeben durch

$$\sigma(A(\underline{k}, \underline{P}) \rightarrow B) = \frac{4\pi}{\Phi} \times \text{Tr} \{ \varepsilon(B) (B|T|A, \underline{k}) \rho(A) \otimes \rho(\underline{k}, \underline{P}) (A|\underline{k}|T^*|B) \} \quad (157)$$

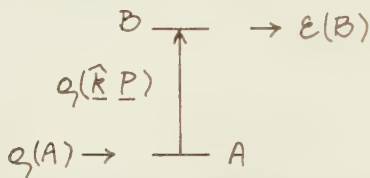


Bild 1
Absorption

Die allgemeinste Definition eines Absorptionsquerschnitts beschreibt den Übergang aus einer Gruppe entarteter Niveaus $a=\{A, A', \dots\}$ in eine Gruppe entarteter Niveaus $b=\{B, B', \dots\}$ bei Absorption eines Photons aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}$ und Polarisation $\underline{P}$:

$$\sigma(a(\underline{k}, \underline{P}) \rightarrow b) = \frac{4\pi}{\Phi} \sum_{AA'} \sum_{BB'} \quad (158)$$

$$\times \text{Tr}_{B'} \{ \varepsilon(B', B) (B|T|A, \underline{k}) \rho(A, A') \otimes \rho(\underline{k}, \underline{P}) (A'|\underline{k}|T^*|B') \}$$

wobei

$$\rho_a = (\rho(A, A')) \quad (159)$$

$$\varepsilon_b = (\varepsilon(B, B')) \quad (160)$$

die Dichtematrizen der Anfangsniveaus bzw. Effizienzmatrizen der Endniveaus bezeichnen. Glg. 158 ist von praktischem Interesse bei Anwendungen im Zusammenhang mit der Untersuchung der durch innere oder äussere Felder gestörten Winkelkorrelation (Gabriel und Bosse 1971, Steffen und Alder 1975b), ein Verfahren, das in der Atom- und Molekülphysik auch als Quantum-Beat-Spektroskopie bezeichnet wird (Bosse und Gabriel 1974). Später

wird dieser Fall vor allem betrachtet, um gewisse Symmetrien der Winkelkorrelationskoeffizienten in der Schreibweise deutlich zum Ausdruck zu bringen. Alle speziellen Einphotonenabsorptionsquerschnitte ergeben sich aus Glg. 158 durch Spezialisierung von ρ_a , $\rho(\underline{k}, \underline{p})$ und ε_b .

2.5.2 Atomare Orientierung

Die Schreibweise Glg. 153 für den üblichen Absorptionsquerschnitt verdeutlicht die physikalische Grundlage für dessen Definition durch Mittelung über die Anfangszustände und Summation über die Endzustände des differentiellen Absorptionsquerschnitts Glg. 147. Die Messung des üblichen Absorptionsquerschnitts Glg. 152 erfolgt so, dass bei der Präparation der Atome im Niveau A keinerlei Messungen vorgenommen werden, die Aussagen über die Eigenwerte M_A der Drehimpulskomponente J_z entsprechen. Bei der Präparation der Gesamtheit der absorbierenden Atome wird durch Messung lediglich sichergestellt, dass sich alle Atome im Niveau A befinden, d.h. eine Messung, die Aussagen über die Eigenwerte E , p und J von H_A , U_p und J^2 entspricht, ergibt mit der Wahrscheinlichkeit eins die Werte E_A , p_A und J_A . Der Photonenstrahl mit Wellenvektor $\underline{k}$ ist so präpariert, dass bei der Messung der Polarisation des Strahls mit einem beliebigen Detektor ein Photon mit der Wahrscheinlichkeit $E(Q)/2$ detektiert wird. Eine Gesamtheit von Atomen wird durch die Dichtematrix Glg. 155 beschrieben, ein Photonenstrahl, der in der oben angegebenen Weise präpariert wurde, durch die Dichtematrix Glg. 156. Der Projektionsoperator $\Lambda(B)$ beschreibt eine Messung entsprechend der Aussage, dass sich ein Atom, welches ausgehend vom Niveau A ein Photon mit Wellenvektor $\underline{k}$ absorbiert hat, im Niveau B befindet. Wenn man die Lage der atomaren Energieniveaus kennt, liefert die Bestimmung der Differenz zwischen der Anzahl der einfallenden und der transmittierten Photonen diese Aussage, sofern keine weiteren Messung an der Teilgesamtheit der Atome, die sich nach Absorption im Niveau B befinden, vorgenommen wird. Wird hingegen aus dieser Teilgesamtheit eine weitere Teilgesamtheit herausgegriffen - z.B. kann eine Stern-Gerlach Apparatur diejenigen Atome im Niveau B herausfiltern, für welche die Messung der Observablen J_z den Wert M_B ergibt - so muss die Messung durch den Projektor $\Lambda(BM_B)$ oder im Fall einer nichtidealen Filterung durch den atomaren Effizienzoperator $\varepsilon(B)$ beschrieben werden.

Die Präparation der Atome und Photonen wird durch geeignete Dichtematrizen $\rho(A)$ und $\rho(\underline{k}, \underline{p})$ beschrieben. Die Polarisation eines Photonenstrahls lässt sich experimentell leicht mit vier Messungen bestimmen: zwei Messungen mit einem zirkularen Polarisator und zwei mit einem linearen Polarisator, wovon eine die Intensität bzw. die Normierung der Dichtematrix liefert und die übrigen drei die Stokesparameter.

Bei Atomen ist "Orientierung" die übliche Bezeichnung für die Kenntnis des atomaren Zustands, der durch die Dichtematrix $\rho(A)$ beschrieben wird, während die Begriffe Polarisation und Ausrichtung für spezielle Orientierungen mit axialer Symmetrie verwendet werden (Steffen und Alder 1975a). Die Präparation der Atome bezüglich der Orientierung kann durch indirekte Messungen wie Winkelverteilungs- und Korrelationsmessungen überprüft werden oder aufgrund theoretischer Überlegungen und eventuell vorhandener anderer Daten und Kenntnisse über den Präparationsprozess, insbesondere einfache Symmetrieüberlegungen, qualitativ abgeschätzt werden. Für Atome einer gasförmigen Probe im thermischen Gleichgewicht ohne äussere Felder oder bei isotroper Anregung durch Elektronenstoss in einer Entladungsröhre ist die Annahme einer Dichtematrix proportional zur Einheitsmatrix gerechtfertigt. Wenn die Gesamtheit der absorbierenden Atome durch Absorption von Photonen erzeugt wurde, kann die Orientierung der Atome mit Hilfe der Winkelkorrelationstheorie exakt berechnet werden, falls nur die E1 Wechselwirkung berücksichtigt werden muss; falls andere Multipole am Übergang beteiligt sind, sind zur numerischen Berechnung weitere atomare Daten nötig.

Für Atome, die durch photochemischen Zerfall eines Moleküls oder sonstige Streuprozesse erzeugt werden, sind Aussagen über die Orientierung, die über Symmetriebetrachtungen hinausgehen, nur mit genauen Kenntnissen über den betreffenden Streuprozess oder modellmässigen Annahmen über die dem Prozess zugrunde liegenden Mechanismen und Wechselwirkungen möglich. Umgekehrt erlaubt in solchen Fällen die teilweise Bestimmung der atomaren Orientierung Rückschlüsse über die Natur der Prozesse, bei denen orientierte Atome entstehen.

Die Richtungs- und Polarisationsabhängigkeit von Übergangswahrscheinlichkeiten, Absorptions- und Streuquerschnitten für elektromagnetische Strahlung wird im weiteren zusammenfassend auch als Winkelabhängigkeit bezeichnet.

2.5.3 Zeitentwicklung und Dichtematrix

Die Definition eines allgemeinen Absorptionsquerschnitts wurde in Abschnitt 2.5.1, ausgehend von der Definition des üblichen Absorptionsquerschnitts $\sigma(A(k) \rightarrow B)$ und den elementaren Grundlagen der quantenmechanischen Beschreibung des Messprozesses aufgestellt. Eine eigentliche Herleitung der quantenmechanischen Definition von Absorptions- und Streuquerschnitten kann im Rahmen der Streutheorie gegeben werden (Messiah 1961, Taylor 1972, Böhm 1979). Der Ausgangspunkt ist dabei das Postulat der Zeitentwicklung eines Systems, das durch einen Hamiltonoperator H beschrieben wird,

$$\varrho(t) = U(t, t_0) \varrho(t_0) U(t, t_0)^* \quad (161)$$

$$dU(t, t_0)/dt = -i H U(t, t_0) \quad (162)$$

Bei der Herleitung werden die Übergangsmatrixelemente durch geeignete Grenzwertbildungen für die Zeiten t und t_0 aus den Matrixelementen des Zeitentwicklungsoperators $U(t, t_0)$ konstruiert. Glg. 86 für die Übergangsmatrixelemente ergibt sich dann aus einer iterativen störungstheoretischen Näherung.

Die mathematischen Voraussetzungen, die bei der Konstruktion einer Übergangsmatrix gemacht werden, sind bei der Anwendung auf Strahlungsprozesse zunächst nicht erfüllt. Die Ursachen dafür, sowie Möglichkeiten, den Formalismus so abzuändern, dass die Verfahren der Streutheorie anwendbar werden, können im Rahmen der Theorie der Strahlungsdämpfung untersucht werden (Arnous und Heitler 1953, Heitler 1954, Davidovich und Nussenzweig 1981). Diese Theorie erlaubt auch eine physikalisch plausible und mathematisch akzeptable Diskussion von Resonanzphänomenen, deren

phänomenologische Beschreibung in Abschnitt 2.3 erwähnt wurde. Weiterhin ergeben sich aus der Theorie der Strahlungsdämpfung Hinweise auf die experimentellen Bedingungen, unter denen die Beschreibung von Photonenstreuungsprozessen durch Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten sinnvoll ist. Im folgenden wird angenommen, dass die im Abschnitt 2.3 aufgeführten Formeln im wesentlichen korrekt sind in dem Sinne, dass eine präzisere Herleitung dieser Formeln deren Struktur nur geringfügig ändern würde, soweit es die Untersuchung der Winkelkorrelationen betrifft.

Aus den oben angedeuteten Überlegungen folgt, dass die Matrix

$$\tilde{\rho}(B) = \frac{2\pi}{\Phi} (B|T|A \underline{k}) \rho(A) \otimes \rho(\hat{k} \underline{p}) (B|T^*|A \underline{k}) \quad (163)$$

als Dichtematrix, die den Zustand der Teilgesamtheit der Atome beschreibt, die durch Absorption eines Photons aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}$ und Stokesvektor $\underline{p}$ beim Übergang vom Niveau A ins Niveau B entstanden sind, betrachtet werden kann. Die Spur der Dichtematrix ist dann nicht auf eins normiert, sondern auf den Absorptionsquerschnitt Glg. 157 mit $\epsilon(B) = \Lambda(B)$

$$\text{Tr } \tilde{\rho}(B) = \sigma(A(\underline{k} \underline{p}) \rightarrow B) \quad (164)$$

Die normierte Dichtematrix $\rho(B)$ ergibt sich durch Division von Glg. 163 durch Glg. 164, sofern der totale Absorptionsquerschnitt Glg. 164 ungleich null ist. Die Matrix $\rho(B)$ ist nach Definition Glg. 163 hermitesch und positiv semidefinit. Dies folgt daraus, dass die Übergangsmatrizen $(B|T|A \underline{k})$ und $(A, \underline{k}|T^*|B)$ zueinander hermitesch konjugiert sind. Die Dichtematrix des Anfangszustands ist hermitesch und positiv semidefinit und kann daher in der Form

$$\rho(A) \otimes \rho(\hat{k} \underline{p}) = C^* C \quad (165)$$

zerlegt werden, wobei C eine komplexe Matrix der Dimension $r \cdot 2(2J_A + 1)$ ist und r den Rang von $\rho(A) \otimes \rho(\underline{k}, \underline{p})$ bezeichnet (Zurmühl und Falk 1984). Die Matrix $\tilde{\rho}(B)$ hat dann die Form

$$\tilde{\rho}(B) = D^* D \quad \text{mit} \quad (166)$$

$$D = C (A \underline{k} | T^* | B) \quad (167)$$

und ist daher hermitesch und positiv semidefinit vom Rang r' , wobei r' der Rang von D ist.

Die derart konstruierte Matrix $\tilde{\rho}(B)$ hat also, abgesehen von der unkonventionellen Normierung der Spur, alle physikalisch wesentlichen mathematischen Eigenschaften einer Dichtematrix.

2.5.4 Zweiphotonenabsorption, Rayleigh- und Ramanstreuung

Analog zum allgemeinen Einphotonenabsorptionsquerschnitt Glg. 158 wird der allgemeine Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt für die Absorption eines Photons aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{p}_1$ und eines zweiten Photons aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{p}_2$ bei Übergang aus einer Gruppe entarteter Niveaus $a=\{A, A', \dots\}$ in eine Gruppe entarteter Niveaus $c=\{C, C', \dots\}$ definiert:

$$b(a(\underline{k}_1, \underline{p}_1)(\underline{k}_2, \underline{p}_2) \rightarrow C) = \frac{2\pi}{\Phi_1 \Phi_2} \sum_{AA'} \sum_{BB'} \text{Tr}_C \{ e(C', C) (C | T | A \underline{k}_1 \underline{k}_2) \varrho(A, A') \otimes \varrho(\hat{\underline{k}}_1 \underline{p}_1) \otimes \varrho(\hat{\underline{k}}_2 \underline{p}_2) (A' \underline{k}_1 \underline{k}_2 | T^* | C') \}, \quad (168)$$

wobei

$$(C | T | A \underline{k}_1 \underline{k}_2) = (\langle C | T_C | T | A \rangle \eta_{A, \underline{k}_1 \underline{p}_1 \underline{k}_2 \underline{p}_2}) \quad (169)$$

die $(2J_C+1) \cdot 4(2J_A+1)$ dimensionale Zweiphotonenübergangsmatrix bezeichnet und mit

$$\tilde{\chi}(C, C') = \frac{2\pi}{\Phi_1 \Phi_2} \sum_{AA'} (C | T | A \underline{k}_1 \underline{k}_2) \varrho(A, A') \otimes \varrho(\hat{\underline{k}}_1 \underline{p}_1) \otimes \varrho(\hat{\underline{k}}_2 \underline{p}_2) (A' \underline{k}_1 \underline{k}_2 | T | C') \quad (170)$$

die auf den totalen Absorptionsquerschnitt

$$\sum_C \text{Tr}_C \tilde{\chi}(C, C) \quad (171)$$

normierte Dichtematrix der Teilgesamtheit der durch Zweiphotonenabsorption entstandenen Atome in den Niveaus C benannt wird. Bild 2 zeigt ein Energieniveauschema des Prozesses.

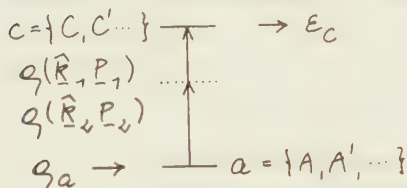


Bild 2
Zweiphotonenabsorption

Während der Einphotonenabsorptionsquerschnitt $(A(\underline{k}, \underline{p}) \rightarrow B)$ mit $\epsilon(B) = \Lambda(B)$ nur von den durch $\underline{k}$ und $\underline{p}$ definierten Winkeln in einem durch die atomare Orientierung $\rho(A)$ festgelegten Koordinatensystem abhängt und somit eine Winkelverteilung darstellt, hängt der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt $(A(\underline{k}_1, \underline{p}_1)(\underline{k}_2, \underline{p}_2) \rightarrow C)$ mit $\epsilon(C) = \Lambda(C)$ auch von den durch die Strahlungskoodinatsysteme $S(\underline{k}_1)$ und $S(\underline{k}_2)$ sowie die Stokesvektoren $\underline{p}_1$ und $\underline{p}_2$ definierten Winkeln der beiden Strahlen relativ zueinander ab und stellt somit eine Winkelkorrelation dar. Die Begriffe Winkelverteilung und Winkelkorrelation haben im wesentlichen die gleiche Bedeutung und werden im folgenden meist synonym verwendet. Am Beispiel der Einphotonenabsorption wird die Analogie deutlich, wenn man sich vorstellt, dass die atomare Orientierung $\rho(A)$ durch Absorption von Photonen aus einem Strahl mit bestimmtem $\underline{k}$ und $\underline{p}$ erzeugt wurde.

Der Streuquerschnitt für die Ramanstreuung wird im allgemeinen Fall durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\downarrow}}(a(\underline{k}_1, \underline{p}_1) \rightarrow c(\underline{k}_{\downarrow}, \underline{q}_{\downarrow})) = 4\pi q(\underline{k}_{\downarrow}) |\Phi_1| \quad (172)$$

$$\times \sum_{AA'} \sum_{CC'} \text{Tr}_{\underline{C}} \text{Tr}_{\underline{A}} \{ \epsilon(C', C) \otimes \epsilon(\underline{k}_{\downarrow}, \underline{q}_{\downarrow}) (C \underline{k}_2 | T | A \underline{k}_1) \}$$

$$\times q(A, A') \otimes q(\underline{k}_1, \underline{p}_1) (A' \underline{k}_1 | T^* | C' \underline{k}_2) \}$$

definiert und in Bild 3 für den Fall der Stokes-Ramanstreuung dargestellt.

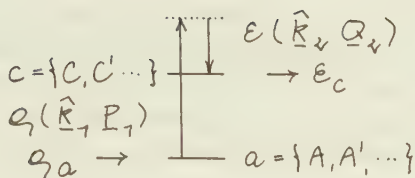


Bild 3
Ramanstreuung

Die Matrix

$$\frac{\alpha}{\alpha \Omega_{\underline{k}_2}} \tilde{Q}(C \underline{k}_2, C' \underline{k}_2) = (4\pi Q(\underline{k}_2) | \Phi_1) \sum_{AA'} (C \underline{k}_2 | T | A \underline{k}_1) \quad (173)$$

$$\times Q(A, A') \otimes Q(\underline{k}_1, \underline{p}_1) (A \underline{k}_1 | T^* | C' \underline{k}_2)$$

ist die nichtnormierte Dichtematrix für eine Teilgesamtheit des Systems Atom und Strahlungsfeld, welche die Atome, die durch inelastische Streuung von Photonen mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{p}_1$ erzeugt wurden, sowie die dabei mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ gestreuten Photonen beschreibt. Die Dichtematrix Glg. 173 ist auf den differentiellen Streuquerschnitt

$$\sum_C \text{Tr}_C \text{Tr}_{\underline{k}_2} \frac{\alpha \tilde{Q}}{\alpha \Omega_{\underline{k}_2}} (C \underline{k}_2, C \underline{k}_2) \quad (174)$$

normiert. Im Gegensatz zum Anfangszustand, der durch den Produktzustand $\rho_a \otimes \rho(\underline{k}, \underline{p})$ beschrieben wird, sind im Endzustand $d\tilde{\rho}(C \underline{k}_2, C' \underline{k}_2) / d\Omega_2$ Atome und Photonen korreliert. Die nichtnormierte Dichtematrix für das Teilsystem der oben beschriebenen Atome ergibt sich durch Bildung der partiellen Spur über die Polarisationszustände der Photonen mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ aus der nichtnormierten Dichtematrix Glg. 173:

$$\frac{\alpha}{\alpha \Omega_{\underline{k}_2}} \tilde{Q}(C, C') = \text{Tr}_{\underline{k}_2} \frac{\alpha}{\alpha \Omega_{\underline{k}_2}} (C \underline{k}_2, C' \underline{k}_2). \quad (175)$$

Die nichtnormierte Dichtematrix Glg. 175 beschreibt die durch inelastische Streuung von Photonen mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ erzeugten Atome, sofern die Polarisation der Photonen nicht detektiert wurde. Falls jedoch die gestreuten Photonen mit einem polarisationsempfindlichen Detektor mit Polarisations-Effizienzmatrix $\varepsilon(\underline{k}_2, Q_2)$ registriert werden, ist die Dichtematrix des atomaren Restsystems durch

$$\frac{\alpha}{\alpha \Omega_{\underline{k}_2}} \tilde{Q}(C, C') = \text{Tr}_{\underline{k}_2} \{ \varepsilon(\underline{k}_2, Q_2) \frac{\alpha}{\alpha \Omega_{\underline{k}_2}} \tilde{Q}(C \underline{k}_2, C' \underline{k}_2) \} \quad (176)$$

gegeben. Falls die gestreuten Photonen überhaupt nicht detektiert werden, aber durch eine andere Messung die Anregung in die Niveaus c festgestellt wird, folgt die Dichtematrix des atomaren Restsystems durch Bildung der partiellen Spur über die Richtungs- und Polarisationszustände der gestreuten Photonen mit Wellenzahl $2\pi k_2$ aus der Dichtematrix Glg.173

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}(C, C') &= \text{Tr}_{\underline{k}_2} \{ \alpha \tilde{\rho}(C \underline{k}_2, C' \underline{k}_2) / \alpha \Omega_2 \} \\ &= \int \alpha \Omega_2 \text{Tr}_{\underline{k}_2} \{ \alpha \tilde{\rho}(C \underline{k}_2, C' \underline{k}_2) / \alpha \Omega_2 \}.\end{aligned}\quad (177)$$

Wie bei der Absorption erhält man aus der allgemeinen Definition Glg.172 des Ramanstreuquerschnitts alle speziellen Querschnitte durch Spezialisierung von ρ_a , $\rho(\underline{k}, P)$, ϵ_c und $\epsilon(\underline{k}, Q)$, so z.B. den differentiellen Streuquerschnitt für einen Übergang aus einem orientierten Niveau A durch Streuung von Photonen mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Stokesvektor $\underline{P}_1$ in ein Niveau C ohne Detektion der Orientierung des atomaren Endniveaus:

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{\alpha \Omega_2} (A(\underline{k}_1 \underline{P}_1) \rightarrow C(\underline{k}_2 \underline{Q})) &= 4\pi q(\underline{k}_2) |\Phi_1| \\ &\times \text{Tr}_C \text{Tr}_{\underline{k}_2} \{ (C \underline{k}_2 | T | A \underline{k}_1) q(A) \otimes q(\underline{k}_1 \underline{P}_1) \\ &\times (A \underline{k}_1 | T^* | C \underline{k}_2) \}.\end{aligned}\quad (178)$$

2.5.5 Emission

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}$, dessen Polarisation mit einem Detektor mit Polarisations-effizienzvektor $\underline{Q}$ detektiert wird, beim Übergang aus einer Gruppe a von Anfangsniveaus $\{A, A', \dots\}$ in eine Gruppe b von Endniveaus $\{B, B', \dots\}$, deren Präparation durch eine Dichtematrix ρ_a und deren Detektion durch eine Effizienzmatrix ϵ_b beschrieben wird, ist in Analogie zur Definition von Absorptions- und Streuquerschnitten gegeben durch

$$\begin{aligned}\frac{dW}{\alpha \Omega} (a \rightarrow b(\underline{k} \underline{Q})) &= 4\pi q(\underline{k}) \sum_{AA'} \sum_{BB'} \\ &\times \text{Tr}_B \text{Tr}_{\underline{k}} \{ \epsilon(B', B) \otimes \epsilon(\underline{k} \underline{Q}) (B \underline{k} | T | A) \\ &\times q(A, A') (A' | T^* | B' \underline{k}) \}.\end{aligned}\quad (179)$$

Bild 4 zeigt das Energieniveauschema.

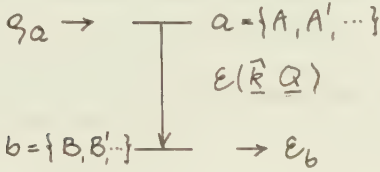


Bild 4
Emission

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für eine Zweiphotonenemission wird bei analogen Bedingungen durch

$$\frac{\alpha^2 W}{\alpha \Omega_1 \alpha \Omega_2} (a \rightarrow c (k_1, Q_1) (k_2, Q_2)) = 2\pi g(k_1) g(k_2) \quad (180)$$

$$\times \sum_{AA'} \sum_{CC'} \text{Tr}_{C'} \text{Tr}_{k_1} \text{Tr}_{k_2} \{ E(C', C) \otimes E(\hat{k}_2, Q_2) \otimes E(\hat{k}_1, Q_1) \\ \times (C k_1 k_2 | T | A) g(A, A') (A' | T | C' k_1 k_2) \}$$

definiert und in Bild 5 in einem Energieniveauschema dargestellt.

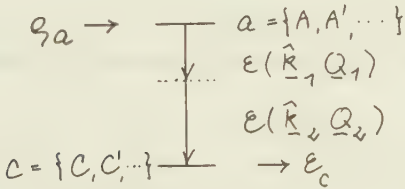


Bild 5
Zweiphotonenemission

Im Fall der Einphotonenemission kann die Matrix

$$\alpha \tilde{g}(B k, B' k) | \alpha \Omega = 2\pi g(k) \sum_{AA'} (B k | T | A) \quad (181)$$

$$\times g(A, A') (A' | T^* | B' k)$$

als Dichtematrix mit der Normierung

$$\sum_B \text{Tr}_B \text{Tr}_{k_1} \{ \alpha \tilde{g}(B k, B k) | \alpha \Omega \} \quad (182)$$

für eine Teilgesamtheit des Gesamtsystems Atom und Strahlungsfeld betrachtet werden, welche die Atome in den Niveaus b , die durch Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}$ erzeugt wurden, sowie die mit Wellenvektor $\underline{k}$ emittierten Photonen beschreibt. Wie bei der Ramanstreuung sind auch bei der Emission Atome und Photonen im Endzustand korreliert.

Die Dichtematrix des atomaren Restsystems, das beim Übergang aus den Niveaus a in die Niveaus b durch Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}$ entsteht, ist durch

$$\alpha \tilde{\rho}(b, b') | \alpha \mathcal{R} = \text{Tr}_{\underline{k}} \{ \alpha \tilde{\rho}(b \underline{k}, b' \underline{k}) | \alpha \mathcal{R} \} \quad (183)$$

gegeben, sofern die Polarisation der emittierten Photonen nicht detektiert wird bzw. durch

$$\alpha \tilde{\rho}(b, b') | \alpha \mathcal{R} = \text{Tr}_{\underline{k}} \{ \epsilon(\underline{k}, \underline{Q}) \alpha \tilde{\rho}(b \underline{k}, b' \underline{k}) | \alpha \mathcal{R} \} \quad (184)$$

falls die Polarisation der emittierten Photonen mit einem Detektor mit Effizienzmatrix $\epsilon(\underline{k}, \underline{Q})$ detektiert wird. Wenn die emittierten Photonen überhaupt nicht detektiert werden, aber durch eine andere Messung festgestellt wird, dass Photonen mit Wellenzahl $2\pi k$ beim Übergang von den Niveaus a in die Niveaus b emittiert werden, ist die Dichtematrix des atomaren Restsystems durch

$$\tilde{\rho}(b, b') = \text{Tr}_{\underline{k}} \{ \alpha \tilde{\rho}(b \underline{k}, b' \underline{k}) | \alpha \mathcal{R} \} \quad (185)$$

gegeben. Diese Dichtematrix ist auf die totale Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$\sum_{\underline{b}} \text{Tr}_{\underline{b}} \text{Tr}_{\underline{k}} \{ \alpha \tilde{\rho}(b \underline{k}, b \underline{k}) | \alpha \mathcal{R} \} \quad (186)$$

normiert. Die übliche Definition der totalen Übergangswahrscheinlichkeit setzt voraus, dass

$$\mathcal{Q}(A) = (\mathcal{I} \mathcal{J}_A + 1)^{-1} \mathcal{I} \mathcal{J}_A + 1 \quad (187)$$

ist. Spezielle Dichtematrizen und Übergangswahrscheinlichkeiten können für die Zweiphotonenemission in analoger Weise definiert werden und sind daher hier nicht im einzelnen aufgeführt.

Übergangswahrscheinlichkeiten, Absorptions- und Streuquerschnitte für zusammengesetzte Multiphotonenprozesse lassen sich mit Hilfe der in diesem Abschnitt eingeführten Grössen, insbesondere der Dichtematrizen für das atomare Restsystem nach einem Strahlungsprozess bzw. einer Detektion gestreuter oder emittierter Photonen, für beliebige Prozesse aufschreiben. Dies wird in Kapitel 4 anhand einiger Beispiele durchgeführt.

Kapitel 3 Winkelkorrelationen bei Multiphotonenprozessen

3.1 Übergangsmatrixelemente

Die Übergangsmatrixelemente für Einphotonenübergänge sind in erster Ordnung Störungsrechnung gleich den Matrixelementen des Wechselwirkungsoperators. Der Wechselwirkungsoperator wurde im Abschnitt 2.2 nach Multipoloperatoren entwickelt, deren Symmetrieeigenschaften zusammen mit dem Wigner-Eckart Theorem die Form der Matrixelemente und ihre Auswahlregeln in einer Basis von atomaren Drehimpulseigenzuständen festlegt. Die im Abschnitt 2.3 angegebenen Übergangsmatrixelemente für Multiphotonenübergänge sind in niedrigster Ordnung Störungsrechnung durch Summen über Produkte von Wechselwirkungsmatrixelementen und Energienennern gegeben und können daher nicht in einen Wignerkoeffizienten und ein reduziertes Matrixelement faktorisiert werden. Eine solche Faktorisierung kann jedoch für einzelne Beiträge der Übergangsmatrixelemente durchgeführt werden. Auswahlregeln und Symmetrieeigenschaften können dann ähnlich wie bei Einphotonenübergängen untersucht werden.

3.1.1 Multipolentwicklung

Das Übergangsmatrixelement für die Zweiphotonenabsorption Glg. 2.88 lässt sich durch Einsetzen der Multipolentwicklung des Wechselwirkungsoperators und der Matrixelemente der Multipoloperatoren in eine Multipolreihe entwickeln,

$$\begin{aligned}
 \langle C M_C | T | A M_A \rangle &= \langle C M_C | T | A M_A \rangle = (-1)^{M_C} (2M_C)! L^{-3} (1/k_1 k_2)^{1/2} \\
 &\times \sum_{\Lambda_1 \Lambda_2} \sum_{M_1 M_2} (2L_1 + 1)^{1/2} D_{M_1 \Lambda_1}^{L_1}(\hat{k}_1) C_1^{\Lambda_1}(\pi_1) \\
 &\quad \times (2L_2 + 1)^{1/2} D_{M_2 \Lambda_2}^{L_2}(\hat{k}_2) C_2^{\Lambda_2}(\pi_2) \\
 &\times \sum_{J_B M_B} \{ \sum_{J_C M_C} (-1)^{J_C - M_C + J_B - M_B} \begin{pmatrix} J_C & L_1 & J_B \\ -M_C & M_1 & M_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_B & L_1 & J_A \\ -M_B & M_1 & M_A \end{pmatrix} \} \\
 &\quad \times \sum_{E_B} (C \| V_{K_2 \Lambda_2} \| B) (K_1 - E_{BA})^{-1} (B \| V_{K_1 \Lambda_1} \| A) \\
 &\quad + \sum_{J_B M_B} (-1)^{J_C - M_C + J_B - M_B} \begin{pmatrix} J_C & L_1 & J_B \\ -M_C & M_1 & M_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_B & L_1 & J_A \\ -M_B & M_1 & M_A \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$x \sum_{E_B} (C \| V_{K_1 \Lambda_1} \| B) (K_2 - E_{BA})^{-1} (B \| V_{K_2 \Lambda_2} \| A) \}, \quad (1)$$

wobei in Glg. 1 und im folgenden die Abkürzung $(\pi, L) = \Lambda$ verwendet wird. Die Parität p_B der Zwischenniveaus ist durch die Paritäten p_A und p_C des Anfangs- und Endniveaus sowie die Paritäten p_1 und p_2 der Multipoloperatoren festgelegt und tritt daher in der Summe über die Zwischenzustände nicht auf. Mit den Abkürzungen

$$T J_B (C, K_2 \Lambda_2, K_1 \Lambda_1, A) \quad (2)$$

$$= \sum_{E_B} (C \| V_{K_2 \Lambda_2} \| B) (K_1 - E_{BA})^{-1} (B \| V_{K_1 \Lambda_1} \| A)$$

und

$$T J_B (C, K_1 \Lambda_1, K_2 \Lambda_2, A) \quad (3)$$

$$= \sum_{E_B} (C \| V_{K_1 \Lambda_1} \| B) (K_2 - E_{BA})^{-1} (B \| V_{K_2 \Lambda_2} \| A)$$

für die Summen über die Energie der Zwischenniveaus sowie

$$\begin{pmatrix} J_C & L_1 & L_2 & J_A \\ -\pi_C & \pi_1 & \pi_2 & \pi_A \end{pmatrix} J_B \quad (4)$$

$$= \sum_{\pi_B} (-1)^{J_B - \pi_B} \begin{pmatrix} J_C & L_1 & J_B \\ -\pi_C & \pi_1 & \pi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_B & L_2 & J_A \\ -\pi_B & \pi_2 & \pi_A \end{pmatrix}$$

und

$$\begin{pmatrix} J_C & L_1 & L_2 & J_A \\ -\pi_C & \pi_1 & \pi_2 & \pi_A \end{pmatrix} J_B \quad (5)$$

$$= \sum_{\pi_B} (-1)^{J_B - \pi_B} \begin{pmatrix} J_C & L_1 & J_B \\ -\pi_C & \pi_1 & \pi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_B & L_2 & J_A \\ -\pi_B & \pi_2 & \pi_A \end{pmatrix}$$

für die Summen über die magnetischen Quantenzahlen der Zwischenniveaus ergibt sich damit für das Übergangsmatrixelement der Zweiphotonenabsorption:

$$\langle C \pi_C | T | A \pi_A, K_1 \epsilon_1 K_2 \epsilon_2 \rangle = (4\pi)^2 (e/m)^2 L^{-3} (1/K_1 K_2)^{1/2}$$

$$\times (-1)^{J_C - \pi_C} \sum_{\Lambda_1 \pi_1 \Lambda_2 \pi_2} \sum_{\pi_1 \epsilon_1} (4L_1 + 1)^{1/2} D_{\pi_1 \epsilon_1}^{L_1}(\hat{K}_1) \epsilon_1^{\Lambda_1(\pi_1)}$$

$$\begin{aligned}
 & \times (\nu L_2 + 1)^{1/2} D_{\mu_2 \nu_2}^{L_2}(\hat{K}_2) \epsilon_{\nu_2}^{\Lambda(\mu_2)} \\
 & \times \sum_{\substack{\substack{\uparrow \\ \downarrow} \\ \mathcal{B}}} \{ T_{\mathcal{B}}(C, k_2 \Lambda_2, k_1 \Lambda_1, A) \begin{pmatrix} \mathcal{J}_C & L_2 & L_1 & \mathcal{J}_A \\ -\mu_C & \mu_2 & \mu_1 & \mu_A \end{pmatrix} \mathcal{B} \\
 & + T_{\mathcal{B}}(C, k_1 \Lambda_1, k_2 \Lambda_2, A) \begin{pmatrix} \mathcal{J}_C & L_1 & L_2 & \mathcal{J}_A \\ -\mu_C & \mu_1 & \mu_2 & \mu_A \end{pmatrix} \mathcal{B} \}. \quad (6)
 \end{aligned}$$

Die Summen über die Produkte von Wignerkoeffizienten Glg. 4 und 5 werden als verallgemeinerte Wignerkoeffizienten bezeichnet (Yutsis, Levinson und Vanagas 1962) und die Summen über Produkte reduzierter Matrixelemente und Energienenner im folgenden als zusammengesetzte reduzierte Matrixelemente. Analog ergibt sich für die Rayleigh- und Ramanstreuung

$$\begin{aligned}
 & \langle C \mu_C k_2 \nu_2 | T | A \mu_A k_1 \nu_1 \rangle = (2\pi)^4 (e/m)^2 L^{-3} (1/k_1 k_2)^{1/2} \\
 & \times (-1)^{\mathcal{J}_C - \mu_C} \sum_{\substack{\substack{\uparrow \\ \downarrow} \\ \mathcal{B}}} \sum_{\substack{\substack{\uparrow \\ \downarrow} \\ \mathcal{B}}} (\nu L_1 + 1)^{1/2} D_{\mu_1 \nu_1}^{L_1}(\hat{K}_1) \epsilon_{\nu_1}^{\Lambda(\mu_1)} \\
 & \times (\nu L_2 + 1)^{1/2} D_{\mu_2 \nu_2}^{L_2}(\hat{K}_2)^* \epsilon_{\nu_2}^{\Lambda(\mu_2)} \times (-1)^{L_2 + \mu_2 - 1} \\
 & \times \sum_{\substack{\substack{\uparrow \\ \downarrow} \\ \mathcal{B}}} \{ T_{\mathcal{B}}(C, k_2 \Lambda_2, k_1 \Lambda_1, A) \begin{pmatrix} \mathcal{J}_C & L_2 & L_1 & \mathcal{J}_A \\ -\mu_C - \mu_2 & \mu_1 & \mu_A \end{pmatrix} \mathcal{B} \\
 & + T_{\mathcal{B}}(C, k_1 \Lambda_1, k_2 \Lambda_2, A) \begin{pmatrix} \mathcal{J}_C & L_1 & L_2 & \mathcal{J}_A \\ -\mu_C & \mu_1 - \mu_2 & \mu_A \end{pmatrix} \mathcal{B} \}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

und für die Zweiphotonenemission

$$\begin{aligned}
 & \langle C \mu_C k_1 \nu_1 k_2 \nu_2 | T | A \mu_A \rangle = (2\pi)^4 (e/m)^2 L^{-3} (1/k_1 k_2)^{1/2} \\
 & \times (-1)^{\mathcal{J}_C - \mu_C} \sum_{\substack{\substack{\uparrow \\ \downarrow} \\ \mathcal{B}}} \sum_{\substack{\substack{\uparrow \\ \downarrow} \\ \mathcal{B}}} (\nu L_1 + 1)^{1/2} D_{\mu_1 \nu_1}^{L_1}(\hat{K}_1)^* \epsilon_{\nu_1}^{\Lambda(\mu_1)} \\
 & \times (\nu L_2 + 1)^{1/2} D_{\mu_2 \nu_2}^{L_2}(\hat{K}_2)^* \epsilon_{\nu_2}^{\Lambda(\mu_2)} \times (-1)^{L_1 + \mu_1 - 1 + L_2 + \mu_2 - 1} \\
 & \times \sum_{\substack{\substack{\uparrow \\ \downarrow} \\ \mathcal{B}}} \{ T_{\mathcal{B}}(C, k_2 \Lambda_2, k_1 \Lambda_1, A) \begin{pmatrix} \mathcal{J}_C & L_2 & L_1 & \mathcal{J}_A \\ -\mu_C - \mu_2 - \mu_1 & \mu_A \end{pmatrix} \mathcal{B} \\
 & + T_{\mathcal{B}}(C, k_1 \Lambda_1, k_2 \Lambda_2, A) \begin{pmatrix} \mathcal{J}_C & L_1 & L_2 & \mathcal{J}_A \\ -\mu_C - \mu_1 - \mu_2 & \mu_A \end{pmatrix} \mathcal{B} \}. \quad (8)
 \end{aligned}$$

Die Übergangsmatrixelemente für Rayleigh- und Ramanstreuung sowie Zweiphotonenemission unterscheiden sich von dem für die Zweiphotonenabsorption durch das Auftreten hermitesch konjugierter Wechselwirkungsmatrixelemente, welche die Emission eines Photons beschreiben,

und die Komplexkonjugation der Drehmatrixelemente, die Vorzeichenfaktoren und die Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen in den verallgemeinerten Wignerkoefizienten in Glg. 7 und 8 zur Folge haben. Die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente in Glg. 7 und 8 unterscheiden sich von denen für die Zweiphotonenabsorption, Glg. 2 und 3 durch die Energienenner, entsprechend den Ausdrücken Glg. 2.89 und 90 für die Übergangsmatrixelemente.

Für die Dreiphotonenabsorption ergibt sich mit analogen Abkürzungen für die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente und die verallgemeinerten Wignerkoefizienten folgende Multipolentwicklung des Übergangsmatrixelementes:

$$\begin{aligned}
 & \langle D \pi_D | T | A \pi_A \rangle_{k_1 \epsilon_1 k_2 \epsilon_2 k_3 \epsilon_3} \\
 &= (\sqrt{2\pi})^3 (e/m)^3 L^{-9/2} (1/k_1 k_2 k_3)^{1/2} (-1)^{J_D - \pi_D} \\
 & \times \sum_{\lambda_1 \pi_1} \sum_{\lambda_2 \pi_2} \sum_{\lambda_3 \pi_3} (\sqrt{2L_1+1})^{1/2} D_{\pi_1 \epsilon_1}^{L_1}(\hat{k}_1) \epsilon_1^{\lambda(\pi_1)} \\
 & \quad \times (\sqrt{2L_2+1})^{1/2} D_{\pi_2 \epsilon_2}^{L_2}(\hat{k}_2) \epsilon_2^{\lambda(\pi_2)} \\
 & \quad \times (\sqrt{2L_3+1})^{1/2} D_{\pi_3 \epsilon_3}^{L_3}(\hat{k}_3) \epsilon_3^{\lambda(\pi_3)} \\
 & \times \sum_{J_C J_B} \{ T J_C J_B (D, k_3 \lambda_3, k_2 \lambda_2, k_1 \lambda_1, A) \\
 & \quad \times \begin{pmatrix} J_D & L_3 & L_2 & L_1 & J_A \\ -\pi_D & \pi_3 & \pi_2 & \pi_1 & \pi_A \end{pmatrix} J_C J_B \\
 & + T J_C J_B (D, k_3 \lambda_3, k_2 \lambda_2, k_1 \lambda_1, A) \\
 & \quad \times \begin{pmatrix} J_D & L_3 & L_1 & L_2 & J_A \\ -\pi_D & \pi_3 & \pi_1 & \pi_2 & \pi_A \end{pmatrix} J_C J_B \\
 & + T J_C J_B (D, k_2 \lambda_2, k_1 \lambda_1, k_3 \lambda_3, A) \\
 & \quad \times \begin{pmatrix} J_D & L_2 & L_1 & L_3 & J_A \\ -\pi_D & \pi_2 & \pi_1 & \pi_3 & \pi_A \end{pmatrix} J_C J_B \\
 & + T J_C J_B (D, k_2 \lambda_2, k_3 \lambda_3, k_1 \lambda_1, A) \\
 & \quad \times \begin{pmatrix} J_D & L_2 & L_3 & L_1 & J_A \\ -\pi_D & \pi_2 & \pi_3 & \pi_1 & \pi_A \end{pmatrix} J_C J_B \}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + T \int_C \int_B (D, k_1 \wedge_1, k_3 \wedge_3, k_4 \wedge_4, A) \\
 & \quad \times \left(\int_D L_1 L_3 L_2 \int_A \right) \\
 & \quad \times \left(-\pi_D \pi_1 \pi_3 \pi_2 \pi_A \right) \int_C \int_B \\
 & + T \int_C \int_B (D, k_1 \wedge_1, k_2 \wedge_2, k_3 \wedge_3) \int_C \int_B \\
 & \quad \times \left(\int_D L_1 L_2 L_3 \int_A \right) \\
 & \quad \times \left(-\pi_D \pi_1 \pi_2 \pi_3 \pi_A \right) \int_C \int_B \}. \tag{9}
 \end{aligned}$$

Die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente sind aus drehinvarianten Grössen, den reduzierten Matrixelementen der Multipoloperatoren und den Energienennern, zusammengesetzt und können als von der Frequenz der am Multiphotonenübergang beteiligten Photonen abhängige atomare Parameter betrachtet werden, welche die numerischen Werte aller bei dem betreffenden Multiphotonenübergang messbaren Grössen festlegen. In diesem Sinne entsprechen die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente den reduzierten Matrixelementen der Multipoloperatoren, $(B \| V_{k\pi L} \| A)$, die für $k = \pm E_{BA}$ im wesentlichen den numerischen Wert der Einphotonenübergangsmatrixelemente für den Übergang zwischen den Niveaus A und B festlegen, während die Wignerkoeffizienten die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit der Übergangsmatrixelemente bestimmen.

Die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente können durch Berechnung von Partialsummen der Summe über die Energie der Zwischenniveaus im Rahmen der üblichen Verfahren der Atomstrukturtheorie, also des Zentralfeldmodells und der Hartree-Fock Methode, näherungsweise berechnet werden. Wegen der Schwierigkeiten bei der Berechnung der Energien und insbesondere der Radialwellenfunktionen höherer angeregter Niveaus können nur kleine Partialsummen zuverlässig berechnet werden.

Für Quasieinelektronenatome wie die Alkalimetallatome ist auch eine semiempirische Berechnung von Partialsummen unter Verwendung experimenteller Übergangsenergien und Oszillatorstärken möglich, sofern nur die elektrische Dipolwechselwirkung berücksichtigt werden muss, die Näherung für den Grenzfall grosser Wellenlängen sinnvoll ist und die Vorzeichen der Radialintegrale mit Hilfe semiempirischer Radialwellenfunktionen zuverlässig bestimmt werden können. Die experimentellen Oszillatorstärken, die propor-

tional zu $(B||V_{kE1}||A)^2$ mit $k=\pm E_{BA}$ sind, müssen auf die betreffenden Frequenzen $k_1, k_2, \dots$ umgerechnet werden, was nur für den Grenzfall grosser Wellenlängen möglich ist. Die k -Abhängigkeit der Oszillatorstärken ist dann in einem nur von E_{BA} abhängigen Faktor enthalten (Moses 1973, 1975). Die Näherung für grosse Wellenlängen ist nur für Übergänge zwischen Niveaus mit kleinen Radialquantenzahlen sinnvoll, während die semiempirischen Radialwellenfunktionen, z.B. wasserstoffähnliche Radialwellenfunktionen, nur für grosse Radialquantenzahlen eine gute Näherung darstellen. Rechnungen mit den soeben beschriebenen bzw. ähnlichen Verfahren wurden im Rahmen der elektrischen Dipol-Näherung für den Grenzfall grosser Wellenlängen in der Literatur mehrfach beschrieben (Miles und Harris 1973, Eicher 1975, Cotter und Hanna 1976, Omidvar 1980, 1984).

Größere Näherungsverfahren semiempirischer Art machen von sogenannten Vollständigkeitsnäherungen Gebrauch, d.h. die Energienenner werden durch einen konstanten Mittelwert ersetzt, und für die Zustandsvektoren der Zwischenniveaus wird ein mathematisches Kopplungsschema angenommen, so dass die Summe über die Zwischenniveaus je einer Konfiguration mit den mathematischen Methoden der Theorie des Zentralfeldmodells berechnet bzw. durch experimentell bestimmte Parameter ausgedrückt werden können (Judd 1962, Ofelt 1962, Axe 1964). Wie neuere Arbeiten über Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte an Lanthanidionen gezeigt haben (Downer, Bivas und Bloembergen 1982, Judd und Pooler 1982, Downer und Bivas 1983), sind solche Verfahren nicht nur in Bezug auf die numerische Übereinstimmung theoretischer und experimenteller Daten, sondern auch in Bezug auf die Gültigkeit modellabhängiger Auswahlregeln unzuverlässig. Vereinfachungen und Näherungen für die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente, die auf Modellbetrachtungen zur Atomstruktur beruhen, werden daher im folgenden nicht weiter betrachtet.

Die strengen Auswahlregeln und Symmetriebeziehungen für die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente, die auf der Invarianz des atomaren Hamiltonoperators bezüglich Drehungen, Parität und Zeitumkehr bzw. den entsprechenden Eigenschaften der reduzierten Matrixelemente der Multipoloperatoren beruhen, werden in den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 aufgeführt.

3.1.2 Drehimpuls- und Paritätsauswahlregeln

Für das Übergangsmatrixelement eines Multiphotonenübergangs gibt es keine strenge Drehimpuls- und Paritätsauswahlregel, da die Zwischenniveaus beliebige Drehimpulse und Paritäten haben können. Strenge Auswahlregeln können für die Drehimpulse und Paritäten der atomaren Anfangs-, Zwischen- und Endniveaus der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente für jeweils eine feste Kombination von Strahlungsmultipolen ($\pi_1 L_1, \pi_2 L_2, \dots, \pi_N L_N$) angegeben werden. Die erlaubten Kombinationen atomarer Drehimpulse zu einer festen Kombination von Strahlungsdrehimpulsen ($L_1, L_2, \dots, L_N$) können aus Drehimpulskopplungsdiagrammen abgelesen werden. Dabei muss zwischen ganzzahligen und halbzahligen atomaren Drehimpulsen unterschieden werden. Die Drehimpulskopplungsdiagramme für Zweiphotonenübergänge sind in den Bildern 6 bis 9 für die Dipol- und Quadrupolkombinationen $(L_2, L_1) = (1, 1), (1, 2), (2, 1)$ und $(2, 2)$ angegeben.

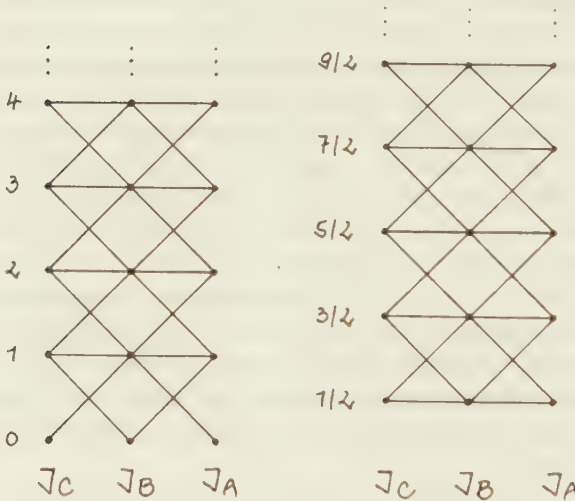


Bild 6

Drehimpuls-
kopplungsdiagramm
 $(L_2, L_1) = (1, 1)$

Die möglichen Drehimpulse J_C des Endzustands entsprechen den Punkten auf der linken Seite des Diagramms, die, von einem festen Punkt J_A auf der rechten Seite des Diagramms ausgehend, in genau zwei Schritten über die Kanten des Diagramms erreicht werden. Die möglichen Drehimpulse J_B der Zwischenzustände entsprechen den Punkten in der mittleren Spalte des Diagramms, die auf diesen Wegen von J_A nach J_C durchlaufen werden. Für

$J_A = 1/2$ sind beispielsweise folgende Drehimpulsfolgen möglich: (J_C, J_B, J_A)
 $= (5/2, 3/2, 1/2), (3/2, 3/2, 1/2), (3/2, 1/2, 1/2), (1/2, 3/2, 1/2)$ oder
 $(1/2, 1/2, 1/2)$.

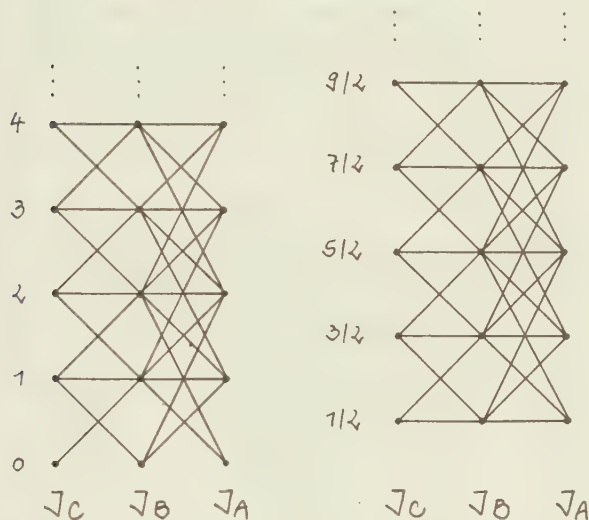


Bild 7

Drehimpuls-
kopplungsdiagramm
 $(L_2, L_1) = (1, 2)$

Das Drehimpulskopplungsdiagramm für den Fall $(L_2, L_1) = (2, 1)$ ergibt sich aus dem für $(L_2, L_1) = (1, 2)$ durch Spiegelung an der mittleren Spalte und Vertauschung von J_A und J_C .

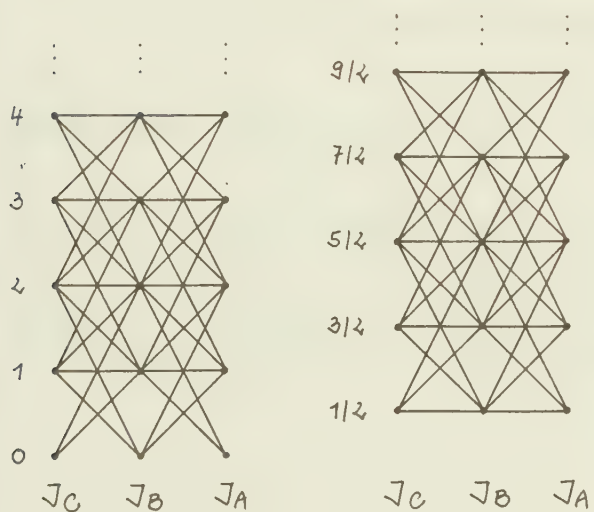


Bild 8

Drehimpuls-
kopplungsdiagramm
 $(L_2, L_1) = (2, 2)$

Die Drehimpulsauswahlregeln für die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente von Dreiphotonenprozessen für feste Strahlungsdrehimpulse L_1 , L_2 und L_3 können aus Drehimpulskopplungsdiagrammen mit vier Spalten, entsprechend den vier atomaren Drehimpulsen der Anfangs-, Zwischen- und Endzustände J_A , J_B , J_C und J_D abgelesen werden. Für die Dipol-Quadrupol Kombination $(L_3, L_2, L_1) = (1, 2, 1)$ ergeben sich beispielsweise folgende Diagramme:

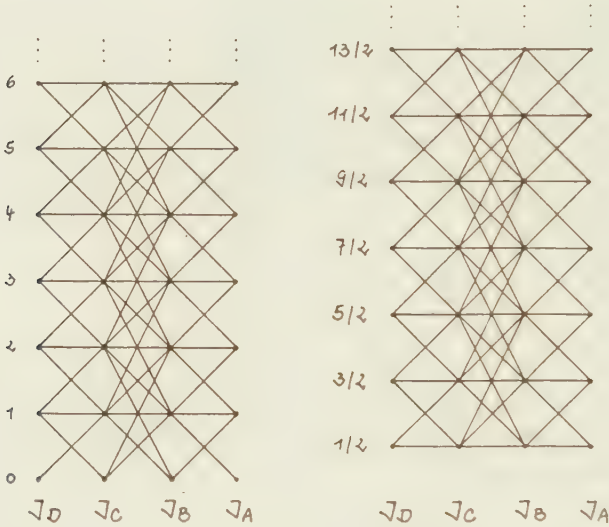


Bild 9: Drehimpulskopplungsdiagramm für $(L_3, L_2, L_1) = (1, 2, 1)$

Die Drehimpulsauswahlregeln für N-Photonenprozesse lassen sich in gleicher Weise aus $(N+1)$ spaltigen Kopplungsdiagrammen ablesen.

Aus der Paritätsauswahlregel für die reduzierten Matrixelemente der Multipoloperatoren folgt, dass das zusammengesetzte reduzierte Matrixelement beispielsweise für einen Dreiphotonenprozess nur dann ungleich null ist, wenn $p_D p(\pi_3 L_3) p_C = +1$, $p_C p(\pi_2 L_2) p_B = +1$ und $p_B p(\pi_1 L_1) p_A = +1$ ist. Daraus folgt die Paritätsauswahlregel für die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente,

$$P_A P(\pi_1 L_1) P(\pi_2 L_2) P(\pi_3 L_3) P_D = +1, \quad (10)$$

bzw. allgemein für einen N-Photonenprozess,

$$P_I P(\pi_1 L_1) \dots P(\pi_N L_N) P_F = +1, \quad (11)$$

d.h. das Produkt von Parität des Anfangszustands I und Endzustands F muss gleich dem Produkt der Paritäten der Multipoloperatoren sein.

Für einen N-Photonenprozess gibt es 2^N mögliche Kombinationen für die Paritäten der Multipoloperatoren. Durch jede dieser Kombinationen werden die erlaubten Paritäten der Anfangs-, Zwischen- und Endniveaus eindeutig festgelegt. Für Ein-, Zwei- und Dreiphotonenprozesse werden die erlaubten Paritäten für die Strahlungsmultipole bzw. die atomaren Zustände in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt ($p_\nu \equiv p(\pi_\nu L_\nu)$).

P_B	P_1	P_A
$\pm$	+	$\pm$
$\mp$	-	$\pm$

Tabelle 1

Paritätsauswahlregeln für
Einquantenprozesse

P_C	P_2	P_B	P_1	P_A
$\pm$	+	$\pm$	+	$\pm$
$\mp$	+	$\mp$	-	$\pm$
$\mp$	-	$\pm$	+	$\pm$
$\pm$	-	$\mp$	-	$\pm$

Tabelle 2

Paritätsauswahlregeln für
Zweiquantenprozesse

P_D	P_3	P_C	P_2	P_B	P_1	P_A
$\pm$	$+$	$\pm$	$+$	$\pm$	$+$	$\pm$
$\mp$	$+$	$\mp$	$+$	$\mp$	$-$	$\pm$
$\mp$	$+$	$\mp$	$-$	$\pm$	$+$	$\pm$
$\mp$	$-$	$\pm$	$+$	$\pm$	$+$	$\pm$
$\pm$	$+$	$\pm$	$-$	$\mp$	$-$	$\pm$
$\pm$	$-$	$\mp$	$+$	$\mp$	$-$	$\pm$
$\pm$	$-$	$\mp$	$-$	$\pm$	$+$	$\pm$
$\mp$	$-$	$\pm$	$-$	$\mp$	$-$	$\pm$

Tabelle 3

Paritätsauswahlregeln für
Dreiphotonenprozesse

Die absolute Parität der Strahlungsmultipole wurde durch die Form der Multipolentwicklung des Vektorpotentials festgelegt. Die absolute Parität der atomaren Zustände kann nur durch eine Konvention festgelegt werden. Die Paritätsauswahlregel für die reduzierten Matrixelemente hängt nur von der relativen Parität der atomaren Zustände ab. Dies kommt in den Tabellen 1 bis 3 darin zum Ausdruck, dass es zu jeder Kombination von Paritäten der Strahlungsmultipole jeweils zwei Folgen von Paritäten für die atomaren Zustände gibt, die sich gerade um einen Faktor (-1) voneinander unterscheiden.

3.1.3 Zeitumkehr

Die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente sind reell, weil die reduzierten Matrixelemente reell sind. Aus dieser Eigenschaft der reduzierten Matrixelemente der Multipoloperatoren oder auch aus der Symmetriebeziehung für die reduzierten Matrixelemente, Glg. 2.76, lassen sich Beziehungen zwischen den Übergangsmatrixelementen für einen Multiphotonenprozess und den dazu inversen Multiphotonenprozess herleiten. Dies soll zunächst anhand der Einphotonenabsorption und der dazu inversen Einphotonenemission dargestellt werden.

Die Übergangsmatrixelemente für die Einphotonenabsorption, $AM_{A,K} \rightarrow BM_B$, bzw. der dazu inversen Einphotonenemission, $BM_B \rightarrow AM_{A,K}$, lauten

$$\begin{aligned} \langle BM_B | T | AM_{A,K} \rangle &= \langle BM_B | V_K | AM_A \rangle \\ &= 2\pi (e|m) L^{-3/2} K^{-1/2} \sum_{\pi L M} (\sqrt{L+1})^{1/2} D_{M\pi}^L(\underline{K}) e^{i\Lambda(\pi)} \\ &\quad \times (B \| V_{K\pi L} \| A) (-1)^{J_B - M_B} \begin{pmatrix} J_B & L & J_A \\ -M_B & M & M_A \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{bzw. } \langle AM_{A,K} | T | BM_B \rangle &= \langle AM_A | V_K^* | BM_B \rangle \\ &= \langle BM_B | V_K | AM_A \rangle^* \\ &= 2\pi (e|m) L^{-3/2} K^{-1/2} \sum_{\pi L M} (\sqrt{L+1})^{1/2} D_{M\pi}^L(\underline{K}) e^{i\Lambda(\pi)} \\ &\quad \times (B \| V_{K\pi L} \| A) (-1)^{J_B - M_B} \begin{pmatrix} J_B & L & J_A \\ -M_B & M & M_A \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (13)$$

Die beiden zueinander inversen Übergangsmatrixelemente unterscheiden sich also nur durch die Komplexkonjugation der Drehmatrixelemente. Die Symmetriebeziehung Glg. 2.76 für die reduzierten Matrixelemente der Multipoloperatoren bei Vertauschung von Anfangs- und Endniveau folgt aus Glg. 13. Entsprechende Beziehungen lassen sich für beliebige Multiphotonenprozesse herleiten und werden im folgenden für Zweiphotonenprozesse explizit aufgeführt. Für die Zweiphotonenabsorption $AM_{A,K_1 K_2} \rightarrow CM_C$ bzw. die Zweiphotonenemission $CM_C \rightarrow AM_{A,K_1 K_2}$ gilt

$$\begin{aligned} \langle CM_C | T | AM_{A,K_1 K_2} \rangle &= \sum_{BM_B} \{ \langle CM_C | V_{K_2} | BM_B \rangle (K_1 - E_{BA})^{-1} \langle BM_B | V_{K_1} | AM_A \rangle \\ &\quad + \langle CM_C | V_{K_1} | BM_B \rangle (K_2 - E_{BA})^{-1} \langle BM_B | V_{K_2} | AM_A \rangle \} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \langle AM_{A,K_1 K_2} | T | CM_C \rangle &= \sum_{BM_B} \{ \langle AM_A | V_{K_2}^* | BM_B \rangle (-K_1 - E_{BC})^{-1} \langle BM_B | V_{K_1}^* | CM_C \rangle \\ &\quad + \langle AM_A | V_{K_1}^* | BM_B \rangle (-K_2 - E_{BC})^{-1} \langle BM_B | V_{K_2}^* | CM_C \rangle \} \end{aligned} \quad (15)$$

Wegen $k_1 + k_2 = E_{CA}$ gilt $-k_1 - E_{BC} = k_2 - E_{BA}$ und $-k_2 - E_{BC} = k_1 - E_{BA}$. Damit folgt für das Übergangsmatrixelement

$$\begin{aligned} & \langle A \pi_A, k_1 k_2 | T | C \pi_C \rangle \\ &= \sum_{B \pi_B} \{ \langle C \pi_C | V_{k_2} | B \pi_B \rangle^* (k_1 - E_{BA})^{-1} \langle B \pi_B | V_{k_1} | A \pi_A \rangle^* \\ & \quad + \langle C \pi_C | V_{k_1} | B \pi_B \rangle^* (k_2 - E_{BA})^{-1} \langle B \pi_B | V_{k_2} | A \pi_A \rangle^* \}. \end{aligned} \quad (16)$$

Wie bei der Einphotonenabsorption und -emission folgt daraus, dass sich die Multipolentwicklung für die zur Zweiphotonenabsorption inversen -emission nur durch die Komplexkonjugation der beiden Drehmatrixelemente von der für die Absorption unterscheidet. Aus Glg. 2.76 folgt eine entsprechende Symmetriebeziehung für die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente:

$$\begin{aligned} & \sum_{E_B} (A \| V_{k_1 \Lambda_1} \| B) (-k_1 - E_{BC})^{-1} (B \| V_{k_2 \Lambda_2} \| C) \\ &= (-1) J_C - J_A + L_2 + L_1 \\ & \times \sum_{E_B} (C \| V_{k_2 \Lambda_2} \| B) (k_2 - E_{BA})^{-1} (B \| V_{k_1 \Lambda_1} \| A) \\ & \sum_{E_B} (A \| V_{k_2 \Lambda_2} \| B) (-k_2 - E_{BC})^{-1} (B \| V_{k_1 \Lambda_1} \| C) \\ &= (-1) J_C - J_A + L_2 + L_1 \\ & \times \sum_{E_B} (C \| V_{k_1 \Lambda_1} \| B) (k_1 - E_{BA})^{-1} (B \| V_{k_2 \Lambda_2} \| A). \end{aligned} \quad (17)$$

Das Übergangsmatrixelement für die Stokes-Ramanstreuung ($E_{CA} > 0$ bzw. $k_2 < k_1$), $A \pi_A k_1 \rightarrow C \pi_C k_2$, lautet:

$$\begin{aligned} & \langle C \pi_C, k_2 | T | A \pi_A, k_1 \rangle \\ &= \sum_{B \pi_B} \{ \langle C \pi_C | V_{k_2}^* | B \pi_B \rangle (k_1 - E_{BA})^{-1} \langle B \pi_B | V_{k_1} | A \pi_A \rangle \\ & \quad + \langle C \pi_C | V_{k_1} | B \pi_B \rangle (-k_2 - E_{BA})^{-1} \langle B \pi_B | V_{k_2}^* | A \pi_A \rangle \}. \end{aligned} \quad (18)$$

Das Übergangsmatrixelement für die dazu inverse Antistokes-Ramanstreuung, $C \pi_C k_2 \rightarrow A \pi_A k_1$, lautet:

$$\begin{aligned} & \langle A \pi_A, k_1 | T | C \pi_C, k_2 \rangle \\ &= \sum_{B \pi_B} \{ \langle A \pi_A | V_{k_1}^* | B \pi_B \rangle (k_2 - E_{BC})^{-1} \langle B \pi_B | V_{k_2} | C \pi_C \rangle \\ & \quad + \langle A \pi_A | V_{k_2} | B \pi_B \rangle (-k_1 - E_{BC})^{-1} \langle B \pi_B | V_{k_1}^* | C \pi_C \rangle \}. \end{aligned} \quad (19)$$

Wegen $k_1 + E_A = k_2 + E_C$ gilt $k_2 - E_{BC} = k_1 - E_{BA}$ und $-k_1 - E_{BC} = -k_2 - E_{BA}$.
Damit folgt für das Übergangsmatrixelement

$$\begin{aligned} & \langle A M_A K_1 | T | C M_C K_2 \rangle \\ &= \sum_{B M_B} \{ \langle C M_C | V_{K_2}^* | B M_B \rangle^* (k_1 - E_{BA})^{-1} \langle B M_B | V_{K_1} | A M_A \rangle^* \\ & \quad + \langle C M_C | V_{K_1} | B M_B \rangle^* (-k_2 - E_{BA})^{-1} \langle B M_B | V_{K_2}^* | A M_A \rangle^* \}. \end{aligned} \quad (20)$$

Die Multipolentwicklungen der Übergangsmatrixelemente der Stokes-Ramanstreuung und der dazu inversen Antistokes-Ramanstreuung unterscheiden sich nur durch die Komplexkonjugation der Drehmatrixelemente voneinander. Ebenso folgt aus Glg. 2.76 eine entsprechende Symmetriebeziehung für die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente:

$$\begin{aligned} & \sum_{E_B} (A \| V_{K_1 \Lambda_1} \| B) (k_2 - E_{BC})^{-1} (B \| V_{K_2 \Lambda_2} \| C) \\ &= (-1)^{J_C - J_A + L_2 + L_1} \\ & \times \sum_{E_B} (C \| V_{K_2 \Lambda_2} \| B) (k_1 - E_{BA})^{-1} (B \| V_{K_1 \Lambda_1} \| A) \\ & \sum_{E_B} (A \| V_{K_2 \Lambda_2} \| B) (-k_1 - E_{BC})^{-1} (B \| V_{K_1 \Lambda_1} \| C) \\ &= (-1)^{J_C - J_A + L_2 + L_1} \\ & \times \sum_{E_B} (C \| V_{K_1 \Lambda_1} \| B) (-k_2 - E_{BA})^{-1} (B \| V_{K_2 \Lambda_2} \| A). \end{aligned} \quad (21)$$

Bei der Rayleighstreuung sind die beiden zueinander inversen Prozesse $AM_{A^{K_1}} \rightarrow AM_{A^{K_2}}$ und $AM_{A^{K_2}} \rightarrow AM_{A^{K_1}}$, wobei $k_1 = k_2$ ist. Die Übergangsmatrixelemente für die beiden Prozesse ergeben sich aus denen für die Stokes- und Antistokes-Ramanstreuung, indem man CM_C durch AM'_A ersetzt und $k_1 = k_2 = k$ setzt. Die Multipolentwicklungen gehen dann durch Komplexkonjugation der beiden Drehmatrixelemente ineinander über. Aus der Symmetriebeziehung Glg. 2.76 folgt dann für die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente:

$$\begin{aligned} & \sum_{E_B} (A \| V_{K_1 \Lambda_1} \| B) (\pm k - E_{BA})^{-1} (B \| V_{K_2 \Lambda_2} \| A) = (-1)^{L_2 + L_1} \quad (22) \\ & \times \sum_{E_B} (A \| V_{K_2 \Lambda_2} \| B) (\pm k - E_{BA})^{-1} (B \| V_{K_1 \Lambda_1} \| A) \end{aligned}$$

Alle in diesem Abschnitt aufgeführten Phasen- und Symmetriebeziehungen zwischen den Übergangsmatrixelementen zweier zueinander inverser Multiphotonenprozesse bleiben erhalten, wenn die Energienenner durch Einführung komplexer Energien für die Zwischenzustände, $E_B + \Delta_B - i\Gamma_B$ mit der Linienverschiebung Δ_B und der Linienbreite Γ_B , formal für den Resonanzfall verallgemeinert werden. Das folgt aus den oben angegebenen Herleitungen. Während im Falle reeller Energienenner die Symmetriebeziehungen zwischen Übergangsmatrixelementen beispielsweise für die Zweiphotonenabsorption sich in der Form $\langle CM_C | T | AM_A \kappa_1 \kappa_2 \rangle = \langle AM_A \kappa_1 \kappa_2 | T | CM_C \rangle^*$ schreiben lässt, gilt dies nicht im Falle komplexer Energienenner.

Der Nutzen der Symmetriebeziehungen Glg.17 und 21 besteht darin, dass die bei experimentellen Untersuchungen eines Multiphotonenprozesses anfallenden Daten dazu verwendet werden können, die Daten anderer Experimente am inversen Prozess vorherzusagen. Dies ist interessant, wenn einer von beiden Prozessen experimentell schwerer zugänglich ist als der andere.

3.2 Strahlungsparameter

Die Abhängigkeit der Matrixelemente des Wechselwirkungsoperators von der Richtung des Wellenvektors und der zirkularen Polarisation des beteiligten Photons ist nach Abschnitt 2.2 durch die Faktoren

$$(\nu L + 1)^{1/2} D_{\pi \epsilon}^L(\hat{\underline{K}}) \epsilon^{\wedge(\pi)} \quad (23)$$

für Photonen, die absorbiert werden, und

$$(\nu L + 1)^{1/2} D_{\pi \epsilon}^L(\hat{\underline{K}})^* \epsilon^{\wedge(\pi)} \quad (24)$$

für Photonen, die emittiert werden, gegeben. Aus der Definition der allgemeinen Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten in Abschnitt 2.4 und der Multipolentwicklung der Übergangsmatrixelemente für Multiphotonenübergänge im Abschnitt 3.1 folgt, dass deren Abhängigkeit von der Richtung des Wellenvektors und den Stokesparametern der beteiligten Photonen durch die Faktoren

$$\sum_{\epsilon \epsilon'} \langle \epsilon | Q(\hat{\underline{K}} \underline{P}) | \epsilon' \rangle (\nu L + 1)^{1/2} D_{\pi \epsilon}^L(\hat{\underline{K}}) \epsilon^{\wedge(\pi)} \times (\nu L' + 1)^{1/2} D_{\pi' \epsilon'}^{L'}(\hat{\underline{K}})^* \epsilon'^{\wedge(\pi')} \quad (25)$$

für Photonen, die absorbiert werden, und

$$\sum_{c, c'} \langle c' | \mathcal{E}(\underline{\hat{K}} \underline{Q}) | c \rangle (\nu L + 1)^{1/2} D_{\pi c}^L(\underline{\hat{K}})^* e^{i\Lambda(\pi)} \quad (26)$$

$$\times (\nu L' + 1)^{1/2} D_{\pi' c'}^{L'}(\underline{\hat{K}}) e^{i\Lambda(\pi')}$$

für Photonen, die emittiert werden, gegeben ist. Da die Effizienzmatrizen ϵ wie die Dichtematrizen ρ hermitesch sind,

$$\langle c' | \mathcal{E}(\underline{\hat{K}} \underline{Q}) | c \rangle = \langle c | \mathcal{E}(\underline{\hat{K}} \underline{Q}) | c' \rangle^* \quad (27)$$

ist Glg. 26, abgesehen von den Bezeichnungen ϵ statt ρ und $\underline{Q}$ statt $\underline{P}$, komplex konjugiert zu Glg. 25. Die Ausdrücke Glg. 25 und 26 sollen nun in eine Form gebracht werden, die sich bei der Untersuchung der Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten in Abschnitt 3.3 als nützlich erweisen wird.

Wegen Glg. 27 genügt es, die Summe Glg. 25 genauer zu untersuchen. Dazu wird das Produkt der Drehmatrixelemente in eine Clebsch-Gordan Reihe entwickelt (Biedenharn und Louck 1981a),

$$D_{\pi c}^L(\underline{\hat{K}}) D_{\pi' c'}^{L'}(\underline{\hat{K}})^* \quad (28)$$

$$= \sum_{\lambda \mu \mu'} (-1)^{L'+\mu'} (\nu \lambda + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ \pi & -\pi' & \mu \end{pmatrix}$$

$$\times (-1)^{L+1} (\nu \lambda + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ \pi & -\pi' & \mu' \end{pmatrix} D_{\mu \mu'}^{\lambda}(\underline{\hat{K}})^*$$

Durch Einsetzen der Dichtematrixelemente als Funktion der Stokesparameter, Glg. 2.132, und der Entwicklung Glg. 28 in die Summe Glg. 25 über die Polarisationszustände erhält man dafür

$$\sum_{\lambda \mu} (-1)^{L'+\mu'} (\nu \lambda + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ \pi & -\pi' & \mu \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$\times \frac{1}{2} (\nu \lambda + 1)^{1/2} (\nu L + 1)^{1/2} (\nu L' + 1)^{1/2} (-1)^{L'+1}$$

$$\times \left\{ \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} D_{\mu, 0}^{\lambda}(\underline{\hat{K}})^* \right.$$

$$\times \{ (1 + p p' (-1)^{\lambda}) + (1 - p p' (-1)^{\lambda}) P_3 \}$$

$$\left. + \left\{ \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix} (-1)^{\Lambda(\pi')} D_{\mu, -2}^{\lambda}(\underline{\hat{K}})^* (P_1 - i P_2) \right\} \right.$$

$$+ \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} (-1)^{\lambda(\pi)} D_{\mu, \nu}^{\lambda}(\hat{\underline{K}})^* (P_1 + i P_2) \} \}$$

Mit der Abkürzung $\rho_{\mu}^{\lambda}(\pi L, \pi' L'; \underline{k} \underline{P})$ für den zweiten und dritten Faktor in Glg. 29 ergibt sich folgende Entwicklung für die Summe Glg. 25:

$$\sum_{\lambda \mu} (-1)^{L'+\pi'} (\nu \lambda + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ \pi - \pi' & \mu & \mu \end{pmatrix} \varrho_{\mu}^{\lambda}(\pi L, \pi' L'; \hat{\underline{K}} \underline{P}). \quad (30)$$

Nach Glg. 29 haben die als Strahlungsparameter bezeichneten Funktionen folgende Symmetrieeigenschaft bei Komplexkonjugation:

$$\varrho_{\mu}^{\lambda}(\pi L, \pi' L'; \hat{\underline{K}} \underline{P})^* = (-1)^{L-L'+\mu} \varrho_{-\mu}^{\lambda}(\pi' L', \pi L; \hat{\underline{K}} \underline{P}). \quad (31)$$

Weil die Drehmatrixelemente sphärische Tensoren vom Rang λ sind, und aufgrund der Symmetrieeigenschaft Glg. 31 können die Strahlungsparameter als Dichtetensores für die Gesamtheit von Photonen in einem Strahl mit Wellenvektor in Richtung von $\underline{k}$ und mit einem Stokesvektor $\underline{P}$ betrachtet werden (Frauenfelder und Steffen 1966, Biedenharn und Louck 1981a). Für die Summe Glg. 26 über die Effizienzmatrixelemente ergibt sich genauso folgende Entwicklung:

$$\sum_{\lambda \mu} (-1)^{L'+\pi'} (\nu \lambda + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ \pi - \pi' & \mu & \mu \end{pmatrix} \varepsilon_{\mu}^{\lambda}(\pi L, \pi' L'; \hat{\underline{K}} \underline{Q}). \quad (32)$$

Die Effizienzmatrizen $\varepsilon_{\mu}^{\lambda}(\pi L, \pi' L'; \underline{k} \underline{Q})$ sind wie die Dichtetensores durch Glg. 29 und 30 definiert, wobei ρ durch ε , $\underline{P}$ durch $\underline{Q}$ und der Faktor $1/2$ durch $E(\underline{Q})/2$ zu ersetzen ist. Durch einige Umformungen lassen sich die Dichtetensores in einer symmetrischen Form schreiben:

$$\begin{aligned} \varrho_{\mu}^{\lambda}(\pi L, \pi' L'; \hat{\underline{K}} \underline{P}) &= \frac{1}{2} (\nu \lambda + 1)^{1/2} (\nu L + 1)^{1/2} (\nu L' + 1)^{1/2} \\ &\times (-1)^{L'+1} \left\{ \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} D_{\mu, 0}^{\lambda}(\hat{\underline{K}})^* \right. \\ &\quad \times \{ (1 + p p' (-1)^{\lambda}) + (1 - p p' (-1)^{\lambda}) P_3 \} \\ &+ (-1)^{L'} p' \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & 1 & -\nu \end{pmatrix} D_{\mu, -\nu}^{\lambda}(\hat{\underline{K}})^* (P_1 - i P_2) \\ &\quad \left. + p p' (-1)^{\lambda} D_{\mu, \nu}^{\lambda}(\hat{\underline{K}})^* (P_1 + i P_2) \right\} \}. \end{aligned} \quad (33)$$

Dabei wurden die Abkürzungen $p=p(\pi L)$ und $p'=p(\pi' L')$ verwendet. Anstelle der Stokesparameter P_1 und P_2 für die lineare Polarisation können auch der lineare Polarisationsgrad $P_l = (P_1^2 + P_2^2)^{1/2}$ und der Polarisationswinkel χ aus $P_1 \pm i P_2 = -P_l \exp(\pm 2i\chi)$ verwendet werden:

$$\begin{aligned} C_{\mu}^{\lambda}(\pi L, \pi' L'; \hat{K} \underline{P}) &= \frac{1}{2} (\lambda + 1)^{1/2} (\lambda' + 1)^{1/2} (\lambda' + 1)^{1/2} \\ &\times \left\{ (-1)^{L'+1} \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} D_{\mu,0}^{\lambda}(\alpha, \beta, 0)^* \right. \\ &\times \left\{ (1 + p p' (-1)^{\lambda}) + (1 - p p' (-1)^{\lambda}) P_3 \right\} \\ &+ p' \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & 1 & -\lambda \end{pmatrix} \left\{ D_{\mu,-\lambda}^{\lambda}(\alpha, \beta, \chi)^* \right. \\ &\left. \left. + p p' (-1)^{\lambda} D_{\mu,\lambda}^{\lambda}(\alpha, \beta, \chi)^* \right\} P_{\lambda} \right\}. \end{aligned} \quad (34)$$

Wenn nur vollständige lineare Polarisation in x oder y Richtung betrachtet wird, vereinfacht sich der zweite Beitrag in Glg. 34 wegen $P_1 = \mp 1$, $P_2 = 0$ und $P_3 = 0$:

$$P' \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & 1 & -\lambda \end{pmatrix} \left\{ D_{\mu,-\lambda}^{\lambda}(\hat{K})^* + p p' (-1)^{\lambda} D_{\mu,\lambda}^{\lambda}(\hat{K})^* \right\} (-P_1). \quad (35)$$

In der Form Glg. 34 stimmen die Dichtetensoren mit den von Lindner (1984) angegebenen Strahlungsparametern überein, werden aber in anderer Weise hergeleitet.

Die Dichte- und Effizienztensoren für die Strahlung enthalten drei Beiträge. Der erste Beitrag ist unabhängig von der Polarisation und wird als unpolarisierter Beitrag bezeichnet. Der zweite Beitrag ist nur dann ungleich null, wenn der zirkuläre Polarisationsgrad $|P_3| > 0$ ist und wird als zirkular polarisierter Beitrag bezeichnet. Der dritte Beitrag ist nur dann ungleich null, wenn der lineare Polarisationsgrad $P_l > 0$ ist und wird als linear polarisierter Beitrag bezeichnet. Nur der linear polarisierte Beitrag hängt wegen des Faktors $p(\pi' L')$ direkt von der Parität der Strahlungsmultipole ab. Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} C^{\lambda}(\pi L, \pi' L')_0 &= \frac{1}{2} (\lambda + 1)^{1/2} (\lambda' + 1)^{1/2} (\lambda' + 1)^{1/2} \\ &\times (-1)^{L'+1} \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} (1 + p p' (-1)^{\lambda}) \\ C^{\lambda}(\pi L, \pi' L')_3 &= \frac{1}{2} (\lambda + 1)^{1/2} (\lambda' + 1)^{1/2} (\lambda' + 1)^{1/2} \\ &\times (-1)^{L'+1} \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} (1 - p p' (-1)^{\lambda}) \end{aligned} \quad (36)$$

$$C^\lambda(\pi L, \pi' L')_1 = \frac{1}{2} (\nu\lambda + 1)^{\frac{1}{2}} (\nu L + 1)^{\frac{1}{2}} (\nu L' + 1)^{\frac{1}{2}} (-p') \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix}$$

$$C^\lambda(\pi L, \pi' L')_2 = \frac{1}{2} (\nu\lambda + 1)^{\frac{1}{2}} (\nu L + 1)^{\frac{1}{2}} (\nu L' + 1)^{\frac{1}{2}} (ip') \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix}$$

lassen sich die Strahlungsparameter als Linearkombinationen der Stokesparameter mit richtungsabhängigen Koeffizienten schreiben:

$$Q_\mu^\lambda(\pi L, \pi' L'; \hat{K} \underline{P}) = \sum_{\nu=0}^3 Q_\mu^\lambda(\pi L, \pi' L'; \hat{K})_\nu P_\nu \quad (37)$$

mit $P_0=1$ und

$$Q_\mu^\lambda(\pi L, \pi' L'; \hat{K})_0 = C^\lambda(\pi L, \pi' L')_0 D_{\mu,0}^\lambda(\hat{K})^* \quad (38)$$

$$Q_\mu^\lambda(\pi L, \pi' L'; \hat{K})_3 = C^\lambda(\pi L, \pi' L')_3 D_{\mu,0}^\lambda(\hat{K})^*$$

$$Q_\mu^\lambda(\pi L, \pi' L'; \hat{K})_1 = C^\lambda(\pi L, \pi' L')_1 \{ D_{\mu,-2}^\lambda(\hat{K})^* + p p' (-1)^\lambda D_{\mu,2}^\lambda(\hat{K})^* \}$$

$$Q_\mu^\lambda(\pi L, \pi' L'; \hat{K})_2 = C^\lambda(\pi L, \pi' L')_2 \{ D_{\mu,-2}^\lambda(\hat{K})^* - p p' (-1)^\lambda D_{\mu,2}^\lambda(\hat{K})^* \}$$

Aus der Form der Koeffizienten $C^\lambda(\pi L, \pi' L')_\nu$ ergeben sich Auswahlregeln für die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit der Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten. Einerseits sind aufgrund der Drehimpulsauswahlregeln für die Wignerkoeffizienten die Werte von λ auf $|L-L'| \leq \lambda \leq L+L'$ beschränkt, wobei $\lambda \geq |\mu|$ sein muss, andererseits sind die Koeffizienten für $\nu=0$ und 3 entweder für gerade oder ungerade Werte von λ gleich null, je nachdem, welche Paritäten die Strahlungsmultipole haben bzw. ob $p = \pm 1$ ist. Die Funktionen Glg. 38 werden im folgenden als Polarisationskomponenten der Dichtensoren bezeichnet. Für die Koeffizienten $C^\lambda(E1, E1)_\nu$ der elektrisch Dipol - elektrisch Dipol Dichtensoren ergeben sich aus Glg. 36 folgende Werte, wobei $\lambda = 0, 1$ oder 2 sein kann.

$$C^0(E1, E1)_0 = \sqrt{3} \quad (39)$$

$$C^2(E1, E1)_0 = \sqrt{3/2}$$

$$C^1(E1, E1)_3 = 3/\sqrt{2}$$

$$C^2(E1, E1)_1 = 3/2$$

$$C^2(E1, E1)_2 = (-i) C^2(E1, E1)_1$$

Alle übrigen Koeffizienten verschwinden. Bei Integration über die Richtung des Wellenvektors verschwinden wegen

$$\int d\Omega D_{\mu, \mu'}^{\lambda}(\hat{k}) = 4\pi \delta_{\lambda,0} \delta_{\mu,0} \delta_{\mu',0} \quad (40)$$

alle Polarisationskomponenten mit $\lambda \neq 0$. Die Koeffizienten $C^U(\pi L, \pi' L')$, sind gleich null für $\nu = 1$ und 2 sowie $L \neq L'$. Die einzigen Koeffizienten, die für $\lambda=0$ nicht verschwinden, sind $C^0(\pi L, \pi L)_0$ und $C^0(\pi L, \pi' L)_3$ für $\pi \neq \pi'$. Für die E1-E1 Dichtetensoresen gilt daher:

$$\int d\Omega g_{\mu}^{\lambda}(E1, E1; \hat{k} \hat{p}) = 4\pi C^0(E1, E1)_0 \delta_{\lambda,0} \delta_{\mu,0}. \quad (41)$$

3.3 Berechnung der Winkelkorrelationen

Im Abschnitt 2.4 wurden allgemeine Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten für Einphotonenübergänge und einstufige Multiphotonenübergänge definiert. Entsprechende Messgrößen für Multiphotonenprozesse, die aus Ein- und Multiphotonenübergängen zusammengesetzt sind, werden im Kapitel 4 definiert und auf ihre Polarisations- und Richtungsabhängigkeit hin untersucht. In der Theorie der Winkelkorrelationen bei Gammakaskaden, d.h. aufeinanderfolgende Einphotonenemissionen, hat es sich als zweckmässig erwiesen, die allgemeine Übergangswahrscheinlichkeit für die Einphotonenemission so umzuformen, dass die dabei konstruierten Größen in einfacher Weise zusammengesetzt werden können, um die Winkelkorrelationen bei aufeinanderfolgenden Einphotonenübergängen zu beschreiben (Steffen und Alder 1975a). Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, die Winkelkorrelationen bei beliebigen ein- oder mehrstufigen resonanten oder nichtresonanten Multiphotonenübergängen in ähnlicher Weise wie bei Gammakaskaden zu beschreiben.

Um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei Einphotonenübergängen und einstufigen Multiphotonenübergängen herauszustellen, werden im Abschnitt 3.3.1 die schon bekannten Resultate für Einphotonenübergänge noch einmal hergeleitet und einige Punkte die bei Anwendungen in der Kernspektroskopie keine Rolle spielen, bei den im 4. Kapitel diskutierten Anwendungen in der Atom- und Molekülspektroskopie jedoch wesentlich

sind, ausführlicher als sonst üblich untersucht. Ausserdem wird im Abschnitt 3.3.1 die Schreib- und Sprechweise festgelegt, die dann im Abschnitt 3.3.2 bei der Untersuchung einstufiger Multiphotonenübergänge verwendet wird.

3.3.1 Einphotonenübergänge

Der allgemeine Absorptionsquerschnitt für die Einphotonenabsorption ist nach Abschnitt 2.5 durch

$$\sigma(\alpha(\underline{k}, \underline{p}) \rightarrow b) = (4\pi/\Phi) \sum_{BB'} \sum_{AA'} \quad (42)$$

$$\times \text{Tr}_{B'} \{ \epsilon(B', B) (B | T | A \underline{k}) \rho(A, A') \otimes \rho(\underline{k}, \underline{p}) (A' | T^* | B) \} \\ = \sum_{BB'} \text{Tr}_{B'} \{ \epsilon(B', B) \tilde{\gamma}(B, B') \} \quad (43)$$

gegeben, wobei in Glg. 43 die Definition Glg. 2.163 für die nichtnormierte Dichtematrix des Endzustands verwendet wurde. Der Ausdruck Glg. 43 lässt sich nach Abschnitt 2.3 als Multipolentwicklung für den Erwartungswert des Effizienzoperators ϵ_b für das Atom im Zustand ρ_b schreiben:

$$\sum_{BB'} \sum_{k_b q_b} \epsilon_{k_b}^{*}(B', B) \tilde{\gamma}_{q_b}^{k_b}(B, B') \quad (44)$$

Dabei ist der Effizienztensor durch Glg. 2.118 und der Dichtetensor durch Glg. 2.107 definiert. Mit der Multipolentwicklung Glg. 2.108 für die Untermatrix $\rho(A, A')$ der Dichtematrix ρ_a des Anfangszustands kann der Dichtetensor des Endzustands nach den Dichtetensoren des Anfangszustands entwickelt werden:

$$\tilde{\gamma}_{q_b}^{k_b}(B, B') = \sum_{AA'} \sum_{k_a q_a} C_{q_b q_a}^{k_b k_a}(BB', AA'; \underline{k}, \underline{p}) \\ \times \gamma_{q_a}^{k_a}(A, A'). \quad (45)$$

Die Koeffizienten der Entwicklung Glg. 45 werden als Verbindungskoeffizienten bezeichnet und sind durch

$$C_{q_b q_a}^{k_b k_a}(BB', AA'; \underline{k}, \underline{p}) = \frac{2\pi}{\Phi} \text{Tr}_{B'} \{ U_{q_b}^{k_b}(\underline{j}_{B'}, \underline{j}_B) \\ \times (B | T | A \underline{k}) U_{q_a}^{k_a}(\underline{j}_{A'}, \underline{j}_A) \otimes \rho(\underline{k}, \underline{p}) (A' | T^* | B) \} \quad (46)$$

gegeben (Steffen und Alder 1975a). Durch Einsetzen der Multipolentwicklung der Übergangsmatrixelemente sowie der Matrixelemente der sphärischen Einheitstensoren, Glg. 2.111 und 112 ergibt sich für den Verbindungskoeffizienten:

$$\begin{aligned}
 C_{q_b q_a}^{k_b k_a} (B B', A A'; \underline{k} \underline{p}) &= \sqrt{4\pi} A(k) \sum_{\Lambda \Lambda'} \sum_{\Pi \Pi'} \\
 &\times \sum_{\underline{c} \underline{c}'} \langle \underline{c} | Q(\underline{k} \underline{p}) | \underline{c}' \rangle D_{\Pi \underline{c}}^L(\underline{k}) (\sqrt{L+1})^{1/2} \underline{c}^{\Lambda(\Pi)} \\
 &\times D_{\Pi' \underline{c}'}^L(\underline{k})^* (\sqrt{L'+1})^{1/2} \underline{c}'^{\Lambda(\Pi')} \\
 &\times (B \| V_{k\Lambda} \| A) (B' \| V_{k\Lambda'} \| A) (\sqrt{k_b+1})^{1/2} (\sqrt{k_a+1})^{1/2} \\
 &\times \sum_{\Pi_B \Pi_{B'} \Pi_A \Pi_{A'}} \sum_{\Lambda' \Lambda} (-1)^{\sqrt{B}-\Pi_B} \begin{pmatrix} \sqrt{B} & L & \sqrt{A} \\ -\Pi_B & \Pi & \Pi_A \end{pmatrix} \\
 &\times (-1)^{\sqrt{B'}-\Pi_{B'}} \begin{pmatrix} \sqrt{B'} & L' & \sqrt{A'} \\ -\Pi_{B'} & \Pi' & \Pi_{A'} \end{pmatrix} \\
 &\times (-1)^{\sqrt{B}+\Pi_B} \begin{pmatrix} \sqrt{B} & \sqrt{B} & k_b \\ -\Pi_B & \Pi_B & q_b \end{pmatrix} \\
 &\times (-1)^{\sqrt{A}+\Pi_A} \begin{pmatrix} \sqrt{A} & \sqrt{A} & k_a \\ -\Pi_A & \Pi_A & q_a \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{47}$$

wobei die Abkürzung

$$A(k) = (\sqrt{4\pi})^2 (e/m)^2 (1/k) \tag{48}$$

verwendet wurde. Mit der Entwicklung Glg.30 der Summe über die Polarisationszustände nach den Strahlungsparametern folgt die analoge Entwicklung der Verbindungskoeffizienten:

$$\begin{aligned}
 C_{q_b q_a}^{k_b k_a} (B B', A A'; \underline{k} \underline{p}) \\
 = \sum_{\Lambda \Lambda'} \sum_{\lambda \mu} C_{q_b \mu}^{k_b \lambda} C_{q_a \mu}^{k_a \mu} (B B', \Lambda \Lambda', A A'; k) Q_{\mu}^{\lambda}(\Lambda \Lambda'; \underline{k} \underline{p}).
 \end{aligned} \tag{49}$$

Die Entwicklungskoeffizienten in Glg. 49 haben folgende Form:

$$\begin{aligned}
 C_{q_b \mu}^{k_b \lambda} C_{q_a \mu}^{k_a \mu} (B B', \Lambda \Lambda', A A'; k) &= \sqrt{4\pi} A(k) \\
 &\times (B \| V_{k\Lambda} \| A) (B' \| V_{k\Lambda'} \| A')^*
 \end{aligned} \tag{50}$$

$$\begin{aligned}
 & \times (\sqrt{k_b + 1})^{1/2} (\sqrt{\lambda + 1})^{1/2} (\sqrt{k_a + 1})^{1/2} \\
 & \times \sum_{\substack{\pi_B \pi_A \\ \pi_{B'} \pi_{A'}}} (-1)^{L' + \pi'} \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ \pi & -\pi' & \mu \end{pmatrix} \\
 & \quad \pi_{B'} \pi_{A'} (-1)^{\sqrt{B} - \pi_B} \begin{pmatrix} \sqrt{B} & L & \sqrt{A} \\ -\pi_B & \pi & \pi_A \end{pmatrix} \\
 & \quad \times (-1)^{\sqrt{B'} - \pi_{B'}} \begin{pmatrix} \sqrt{B'} & L' & \sqrt{A'} \\ -\pi_{B'} & \pi' & \pi_{A'} \end{pmatrix} \\
 & \quad \times (-1)^{\sqrt{B'} + \pi_B} \begin{pmatrix} \sqrt{B'} & \sqrt{B} & k_b \\ -\pi_{B'} & \pi_B & q_b \end{pmatrix} \\
 & \quad \times (-1)^{\sqrt{A'} + \pi_{A'}} \begin{pmatrix} \sqrt{A'} & \sqrt{A} & k_a \\ -\pi_{A'} & \pi_A & q_a \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Die Summe über das Produkt der fünf Wignerkoeffizienten in Glg. 50 lässt sich, ausgehend von der Definition der 9j Koeffizienten als Summe über ein Produkt von sechs Wignerkoeffizienten und einer Orthogonalitätsrelation für die Wignerkoeffizienten (Biedenharn und Louck 1981), als Produkt eines Wignerkoeffizienten und eines 9j-Koeffizienten darstellen (Steffen und Alder 1975):

$$(-1)^{k_b - q_b} \begin{pmatrix} k_b & \lambda & k_a \\ -q_b & \mu & q_a \end{pmatrix} \quad (51)$$

$$\times (-1)^{\sqrt{A'} + \sqrt{A} + k_a + \sqrt{B'} + \sqrt{B} + k_b} \begin{Bmatrix} \sqrt{B} & L & \sqrt{A} \\ \sqrt{B'} & L' & \sqrt{A'} \\ k_b & \lambda & k_a \end{Bmatrix}$$

Bei der Untersuchung der allgemeinen Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten für Multiphotonenübergänge treten umfangreiche Summen über Produkte von Wignerkoeffizienten auf, die sich mit Hilfe der graphischen Methoden der Theorie des Drehimpulses (Yutsis, Levinson und Vanagas 1962) analog zu Glg. 51 umformen lassen. Dieses Verfahren wird im Anhang A1 für die Summe über das Produkt der fünf Wignerkoeffizienten in Glg. 50 beschrieben, und dabei wird das Resultat Glg. 51 noch einmal hergeleitet. Weiter werden im Anhang A1 die im folgenden wesentlichen Symmetrieeigenschaften der 9j-Koeffizienten sowie die Vereinfachungen, die sich für spezielle Werte der Drehimpulsparameter in Glg. 51 ergeben, aufgeführt. Mit der Abkürzung

$$R^{k_b \lambda k_a} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_{A'}) = (-1)^{J_{A'} + J_A + k_a + J_{B'} + J_B + k_b} \quad (52)$$

$$\times (\lambda k_b + 1)^{1/2} (\lambda + 1)^{1/2} (\lambda k_a + 1)^{1/2} \begin{Bmatrix} J_B & L & J_A \\ J_{B'} & L' & J_{A'} \\ k_b & \lambda & k_a \end{Bmatrix}$$

ergibt sich folgende Faktorisierung des Entwicklungskoeffizienten Glg. 50:

$$C^{k_b \lambda k_a} (B B', \Lambda \Lambda', A A', k) = 2\pi A(k) (-1)^{k_b - q_b} \begin{pmatrix} k_b & \lambda & k_a \\ q_b & \mu & q_a \end{pmatrix} \quad (53)$$

$$\times R^{k_b \lambda k_a} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_{A'}) (B \| V_{k\Lambda} \| A) (B' \| V_{k\Lambda} \| A')^*$$

Mit den Abkürzungen

$$G^{k_b \lambda k_a} (B B', \Lambda \Lambda', A A', k) \quad (54)$$

$$= R^{k_b \lambda k_a} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_{A'}) (B \| V_{k\Lambda} \| A) (B' \| V_{k\Lambda} \| A')^*$$

$$F^{k_b \lambda k_a} (B B', \Lambda \Lambda', A A', \hat{k} \hat{p})$$

$$= \sum_{q_b \mu q_a} (-1)^{k_b - q_b} \begin{pmatrix} k_b & \lambda & k_a \\ q_b & \mu & q_a \end{pmatrix} e^{k_b} (B, B')^* \quad (55)$$

$$\times q_\mu^\lambda (\Lambda \Lambda', \hat{k} \hat{p}) q_{q_a}^{k_a} (A, A')$$

ergibt sich zusammenfassend folgende Darstellung für den Absorptionsquerschnitt Glg. 42:

$$\sigma(\alpha(\underline{k} \underline{p}) \rightarrow b) = 2\pi A(k) \sum_{B B'} \sum_{\Lambda \Lambda'} \sum_{A A'} \sum_{k_b \lambda k_a} \quad (56)$$

$$G^{k_b \lambda k_a} (B B', \Lambda \Lambda', A A', k) F^{k_b \lambda k_a} (B B', \Lambda \Lambda', A A', \hat{k} \hat{p}).$$

Die Ausdrücke Glg. 54 und 55 sind drehinvariante Größen und werden im folgenden als Winkelkorrelationskoeffizienten und Winkelkorrelationsfunktionen oder kürzer als Korrelationskoeffizienten und Korrelationsfunktionen bezeichnet. Die Korrelationskoeffizienten hängen von den atomaren Parametern des Einphotonenübergangs, den reduzierten Matrixelementen der Multipoloperatoren, ab. Die Korrelationsfunktionen enthalten in den Strahlungsparametern die gesamte Polarisations- und Richtungsabhängigkeit sowie in den atomaren Dichte- und Effizienztensoren die Beschreibung der Präpara-

tion des Anfangs- und Detektion des Endzustands. Die Darstellung Glg. 56 des allgemeinen Absorptionsquerschnitts kann als Multipolentwicklung nach Produkten drehinvarianter Grössen betrachtet werden, wobei der eine Faktor, Glg. 54, den atomaren Übergang charakterisiert und der andere Faktor, Glg. 55, die experimentelle Anordnung, die zur Präparation und Detektion des Systems, Atom und Strahlungsfeld, verwendet wird. Die Entwicklung Glg. 56 des Absorptionsquerschnitts wird sich bei der Untersuchung der Polarisations- und Richtungsabhängigkeit mehrstufiger Multiphotonenprozesse als besonders zweckmässig erweisen. Eine in diesem Zusammenhang wesentliche Eigenschaft der Korrelationskoeffizienten und -funktionen soll daher noch untersucht werden.

Der Absorptionsquerschnitt Glg. 42 ist nach seiner Definition reell. Diese Eigenschaft folgt in der Darstellung Glg. 56 aus den Symmetrieeigenschaften der Korrelationskoeffizienten und -funktionen bei Vertauschung der Quantenzahlen und Komplexkonjugation. Mit den Symmetrieeigenschaften Glg. 2.123 der atomaren Dichte- und Effizienztensoren und Glg. 31 der Strahlungsparameter sowie der Symmetrieeigenschaft und Auswahlregel

$$\begin{aligned} (K_b \lambda K_a)_{-q_b \mu q_a} &= (-1)^{K_b + \lambda + K_a} (K_b \lambda K_a)_{q_b -\mu -q_a} \\ -q_b + \mu + q_a &= 0 \end{aligned} \quad (57)$$

für den Wignerkoeffizienten folgt für das komplexkonjugierte der Korrelationsfunktion, Glg. 55

$$\begin{aligned} F^{K_b \lambda K_a}(B B', \Lambda \Lambda', A A', \hat{K} \underline{P})^* \\ = (-1)^{J_B + J_{B'} + K_b + L + L' + \lambda + J_A + J_{A'} + K_a} \\ \times F^{K_b \lambda K_a}(B' B, \Lambda' \Lambda, A' A, \hat{K} \underline{P}). \end{aligned} \quad (58)$$

Für die spezielle Winkelkorrelationsfunktion mit $A=A'$, $(\pi L)=(\pi' L')$ und $B=B'$ gilt

$$\begin{aligned} F^{K_b \lambda K_a}(B, \Lambda, A, \hat{K} \underline{P})^* &= (-1)^{K_b + \lambda + K_a} \\ &\times F^{K_b \lambda K_a}(B, \Lambda, A, \hat{K} \underline{P}), \end{aligned} \quad (59)$$

wobei die Abkürzung

$$F^{K_b \lambda K_a}(B, \Lambda, A, \hat{K} \underline{P}) \equiv F^{K_b \lambda K_a}(B B, \Lambda \Lambda, A A, \hat{K} \underline{P}) \quad (60)$$

verwendet wurde. Wegen Glg.59 ist die Korrelationsfunktion Glg.60 reell, wenn $k_b + \lambda + k_a$ gerade ist, und imaginär, wenn $k_b + \lambda + k_a$ ungerade ist. Mit der Symmetrieeigenschaft

$$\begin{aligned} & R^{k_b \lambda k_a}(\mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'}, L, L', \mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'}) \\ &= (-1)^{\mathcal{J}_B + \mathcal{J}_{B'} + k_b + L + L' + \lambda + \mathcal{J}_A + \mathcal{J}_{A'} + k_a} \\ & \times R^{k_b \lambda k_a}(\mathcal{J}_{B'} \mathcal{J}_B, L', L, \mathcal{J}_{A'} \mathcal{J}_A) \end{aligned} \quad (61)$$

der Funktion Glg.52 der Drehimpulsparameter, die sich nach Anhang A1 aus der entsprechenden Symmetrie der 9j-Koeffizienten ergibt, folgt für das Komplexkonjugierte der Korrelationskoeffizienten

$$\begin{aligned} & G^{k_b \lambda k_a}(B, B', \Lambda, \Lambda', A, A'; k)^* \\ &= (-1)^{\mathcal{J}_B + \mathcal{J}_{B'} + k_b + L + L' + \lambda + \mathcal{J}_A + \mathcal{J}_{A'} + k_a} \\ & \times G^{k_b \lambda k_a}(B' B, \Lambda' \Lambda, A' A; k). \end{aligned} \quad (62)$$

Für den speziellen Korrelationskoeffizienten mit $A=A'$, $(\pi L)=(\pi' L')$ und $B=B'$ gilt

$$G^{k_b \lambda k_a}(B, \Lambda, A; k)^* = (-1)^{k_b + \lambda + k_a} G^{k_b \lambda k_a}(B, \Lambda, A; k), \quad (63)$$

wobei die Abkürzung

$$G^{k_b \lambda k_a}(B, \Lambda, A; k) \equiv G^{k_b \lambda k_a}(B B, \Lambda \Lambda, A A; k) \quad (64)$$

benutzt wurde. Wegen Glg.63 ist der Korrelationskoeffizient Glg.64 reell, wenn $k_b + \lambda + k_a$ gerade ist, und imaginär, wenn $k_b + \lambda + k_a$ ungerade ist. Da jedoch die Funktion Glg.52 der Drehimpulsparameter verschwindet, falls $\mathcal{J}_B = \mathcal{J}_{B'}$, $L = L'$, $\mathcal{J}_A = \mathcal{J}_{A'}$ und $k_b + \lambda + k_a$ ungerade ist, verschwindet auch der Korrelationskoeffizient Glg.64, wenn $k_b + \lambda + k_a$ ungerade ist. Für das Komplexkonjugierte des Produkts aus Korrelationskoeffizient Glg.54 und Korrelationsfunktion Glg.55 gilt nach Glg.62 und 58:

$$\begin{aligned} & G^{k_b \lambda k_a}(B B', \Lambda \Lambda', A A'; k)^* F^{k_b \lambda k_a}(B B', \Lambda \Lambda', A A'; \hat{k} \hat{p})^* = \\ & G^{k_b \lambda k_a}(B' B, \Lambda' \Lambda, A' A; k) F^{k_b \lambda k_a}(B' B, \Lambda' \Lambda, A' A; \hat{k} \hat{p}). \end{aligned} \quad (65)$$

Nach Glg. 65 sind die Beiträge zum Absorptionsquerschnitt mit den Quantenzahlen $(B B', \Lambda \Lambda', A A')$ komplexkonjugiert zu den Beiträgen $(B' B, \Lambda' \Lambda, A' A)$. Die Beiträge $(B B, \Lambda \Lambda, A A)$ sind reell, wenn $k_b + \lambda + k_a$ gerade ist und verschwinden, wenn $k_b + \lambda + k_a$ ungerade ist.

Die allgemeine Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Einphotonenemission ist nach Abschnitt 2.5 durch

$$\frac{dw}{d\Omega}(a \rightarrow b(\underline{k}, \underline{Q})) = 4\pi q(k) \sum_{BB'} \sum_{AA'} \quad (66)$$

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_{\underline{B}} \text{Tr}_{\underline{k}} \{ E(B', B) \otimes E(\hat{\underline{k}}, \underline{Q}) (B \underline{k} | T | A) Q(A, A') (A' | T^* | B') \} \\ & = \sum_{BB'} \text{Tr}_{\underline{B}} \text{Tr}_{\underline{k}} \{ E(B', B) \otimes E(\hat{\underline{k}}, \underline{Q}) \frac{\alpha}{d\Omega} \tilde{Q}(B \underline{k}, B' \underline{k}) \} \end{aligned} \quad (67)$$

gegeben, wobei in Glg. 67 die Definition Glg. 2.181 für die nichtnormierte Dichtematrix des Endzustands verwendet wurde. Durch ähnliche Umformungen wie bei der Einphotonenabsorption erhält man folgende Multipolentwicklung für die Übergangswahrscheinlichkeit Glg. 66

$$\frac{dw}{d\Omega}(a \rightarrow b(\underline{k}, \underline{Q})) = 4\pi E(k) \sum_{BB'} \sum_{\Lambda\Lambda'} \sum_{AA'} \sum_{\kappa_b \lambda \kappa_a} \quad (68)$$

$$G^{\kappa_b \lambda \kappa_a}(BB', \Lambda\Lambda', AA'; \kappa) F^{\kappa_b \lambda \kappa_a}(BB', \Lambda\Lambda', AA', \hat{\underline{k}}, \underline{Q})$$

wobei die Abkürzung $E(k) = (2\pi)^2 (e/m)^2 k$ benutzt wurde. Die Korrelationsfunktion in Glg. 68 ist durch

$$\begin{aligned} & \sum_{q_b \mu q_a} (-1)^{\kappa_b - q_b + \lambda - \mu} \begin{pmatrix} \kappa_b & \lambda & \kappa_a \\ -q_b & -\mu & q_a \end{pmatrix} E_{q_b}^{\kappa_b}(B, B')^* \\ & \times E_{\mu}^{\lambda}(\Lambda\Lambda'; \hat{\underline{k}}, \underline{Q}) Q_{q_a}^{\kappa_a}(A, A') \end{aligned} \quad (69)$$

gegeben und der Korrelationskoeffizient durch Glg. 54. Der Unterschied zwischen dem Absorptionsquerschnitt Glg. 56 für die Einphotonenabsorption und der Übergangswahrscheinlichkeit Glg. 66 für die Einphotonenemission besteht, abgesehen von den Vorfaktoren $A(k)$ und $E(k)$ für Absorption bzw. Emission, die sich aus den Definitionen der Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben, in dem Vorzeichenfaktor und den Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen des Wignerkoeffizienten sowie im Auftreten des Effizienztensors der Strahlung anstelle des Dichtetensors in den Korrelationsfunktionen Glg. 55 und 69. Der Vorzeichenfaktor und die Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen in Glg. 69 folgen aus der Symmetrie der Multipoloperatoren bei hermitescher Konjugation. Die Summe über das Produkt der fünf Wignerkoeffizienten in dem Glg. 50 entsprechenden Ausdruck für die Einphotonenemission ist durch

$$\begin{aligned} & \sum_{\eta_B \underline{L} \eta_A} (-1)^{L' + \eta'} \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ \eta & -\eta' & \mu \end{pmatrix} \\ & \eta_{B' \underline{L}'} \eta_{A'} (-1)^{\eta_B - \eta_B'} \begin{pmatrix} \eta_B & L & \eta_A \\ -\eta_B & -\eta & \eta_A \end{pmatrix} (-1)^{L + \eta - 1} \end{aligned} \quad (70)$$

$$\begin{aligned}
 & \times (-1)^{\sqrt{B'} + \pi_{B'}} (-\pi_{B'} \quad \sqrt{B'} \quad \sqrt{A'}) (-1)^{L' + \pi' - 1} \\
 & \times (-1)^{\sqrt{B'} + \pi_{B'}} (-\pi_{B'} \quad \sqrt{B'} \quad \sqrt{B} \quad k_b) \\
 & \times (-1)^{\sqrt{A'} + \pi_{A'}} (-\pi_{A'} \quad \sqrt{A'} \quad \sqrt{A} \quad k_a)
 \end{aligned}$$

gegeben und kann analog zu Glg.51 durch das Produkt eines Wignerkoeffizienten und eines 9j-Koeffizienten ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}
 & (-1)^{k_b - q_b + \lambda - \mu} \begin{pmatrix} k_b & \lambda & k_a \\ -q_b & -\mu & q_a \end{pmatrix} \\
 & \times (-1)^{\sqrt{A} + \sqrt{A'} + k_a + \sqrt{B} + \sqrt{B'} + k_b} \begin{Bmatrix} \sqrt{B} & L & \sqrt{A} \\ \sqrt{B'} & L' & \sqrt{A'} \\ k_b & \lambda & k_a \end{Bmatrix}.
 \end{aligned} \tag{71}$$

Die entsprechenden Umformungen von Glg.70 sind im Anhang A1 angegeben. Die Symmetrie der Korrelationsfunktion Glg.69 bei Komplexkonjugation ist identisch mit den in Glg.58 und 59 angegebenen Beziehungen für die Einphotonenabsorption.

3.3.2 Zweiphotonenübergänge

Der allgemeine Absorptionsquerschnitt für die Zweiphotonenabsorption ist nach Abschnitt 2.5 durch

$$b(a(\underline{k}_1, \underline{p}_1)(\underline{k}_2, \underline{p}_2) \rightarrow c) = (2\pi / \Phi_1 \Phi_2) \sum_{CC'} \sum_{AA'} \tag{72}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Tr}_{C'} \{ \mathcal{E}(C', C) (C | T | A \underline{k}_1 \underline{k}_2) \mathcal{Q}(A, A') \otimes \mathcal{Q}(\underline{k}_1, \underline{p}_1) \otimes \mathcal{Q}(\underline{k}_2, \underline{p}_2) \\
 & \quad \times (A' \underline{k}_1 \underline{k}_2 | T^* | C') \} \\
 & = \sum_{CC'} \text{Tr}_{C'} \{ \mathcal{E}(C', C) \tilde{\mathcal{Q}}(C, C') \}
 \end{aligned} \tag{73}$$

gegeben, wobei die Definition Glg. 2.170 für die nichtnormierte Dichtematrix des Endzustands verwendet wurde. Wie im Abschnitt 3.1.1 lässt sich der Absorptionsquerschnitt in eine Multipolreihe entwickeln. Es treten dann zwei Dichtetensoren für die Strahlung auf, einer für den Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{p}_1$ und einer für den Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{p}_2$.

Die Entwicklung des Erwartungswertes des Effizienzoperators ϵ_c für das Atom im Zustand ρ_c und die Entwicklung des Dichteoperators ρ_a des atomaren Anfangszustands führt zur Darstellung des Absorptionsquerschnitts durch einen Verbindungskoeffizienten,

$$b(a(\underline{k}_1 \underline{p}_1)(\underline{k}_2 \underline{p}_2) \rightarrow c) = \sum_{CC'} \sum_{AA'} \sum_{k_c q_c} \sum_{k_a q_a} \quad (74)$$

$$\epsilon_{q_c}^{k_c}(C, C')^* C_{q_c}^{k_c} k_a (C C', AA'; \underline{k}_1 \underline{p}_1, \underline{k}_2 \underline{p}_2) q_{q_a}^{k_a}(A, A'),$$

wobei der Verbindungskoeffizient durch

$$C_{q_c}^{k_c} k_a (C C', AA'; \underline{k}_1 \underline{p}_1, \underline{k}_2 \underline{p}_2) = (4\pi / \Phi_1 \Phi_2) \quad (75)$$

$$\times \text{Tr}_C \{ U_{q_c}^{k_c} (\nabla C | \nabla C) (C | T | A \underline{k}_1 \underline{k}_2) U_{q_a}^{k_a} (\nabla A | \nabla A) \\ \otimes \varrho(\hat{\underline{K}}_1 \underline{p}_1) \otimes \varrho(\hat{\underline{K}}_2 \underline{p}_2) (C' | T^* | A \underline{k}_1 \underline{k}_2) \}$$

gegeben ist. Durch Einsetzen der Multipolentwicklung der Übergangsmatrixelemente Glg.6 und der Matrixelemente der sphärischen Einheitstensoren ergibt sich für den Verbindungskoeffizienten

$$C_{q_c}^{k_c} k_a (C C', AA'; \underline{k}_1 \underline{p}_1, \underline{k}_2 \underline{p}_2) = 4\pi A(k_1) A(k_2) \quad (76)$$

$$\times \sum_{\Lambda_1 \Lambda_2} \sum_{\Lambda'_1 \Lambda'_2} \sum_{\Lambda_1 \Lambda_2} \sum_{\Lambda'_1 \Lambda'_2} (-1)^{\Lambda_1 + \Lambda_2} \nabla C - \nabla C' + \nabla C' - \nabla C'$$

$$\times \sum_{L_1 L'_1} \{ \langle L_1 | \varrho(\hat{\underline{K}}_1 \underline{p}_1) | L'_1 \rangle D_{\Lambda_1 L_1}^{L_1}(\hat{\underline{K}}_1) C_1^{\Lambda_1} (\pi_1) (2L_1 + 1)^{1/2} \\ \times D_{\Lambda'_1 L'_1}^{L'_1}(\hat{\underline{K}}_1)^* C_1^{\Lambda'_1} (\pi_1') (2L'_1 + 1)^{1/2} \}$$

$$\times \sum_{L_2 L'_2} \{ \langle L_2 | \varrho(\hat{\underline{K}}_2 \underline{p}_2) | L'_2 \rangle D_{\Lambda_2 L_2}^{L_2}(\hat{\underline{K}}_2) C_2^{\Lambda_2} (\pi_2) (2L_2 + 1)^{1/2} \\ \times D_{\Lambda'_2 L'_2}^{L'_2}(\hat{\underline{K}}_2)^* C_2^{\Lambda'_2} (\pi_2') (2L'_2 + 1)^{1/2} \}$$

$$\times \left\{ \sum_{\substack{\mathcal{J}_C \mathcal{L}_2 \mathcal{L}_1 \mathcal{J}_A \\ (-\pi_C \pi_2 \pi_1 \pi_A) \mathcal{J}_B}} \mathcal{T} \mathcal{J}_B (C, K_2 \Lambda_2, K_1 \Lambda_1, A) \right. \\ \left. + \sum_{\substack{\mathcal{J}_C \mathcal{L}_1 \mathcal{L}_2 \mathcal{J}_A \\ (-\pi_C \pi_1 \pi_2 \pi_A) \mathcal{J}_B}} \mathcal{T} \mathcal{J}_B (C, K_1 \Lambda_1, K_2 \Lambda_2, A) \right\}$$

$$\times \left\{ \sum_{\substack{\mathcal{J}_{C'} \mathcal{L}'_2 \mathcal{L}'_1 \mathcal{J}_{A'} \\ (-\pi_{C'} \pi'_2 \pi'_1 \pi_{A'}) \mathcal{J}_{B'}}} \mathcal{T} \mathcal{J}_{B'} (C', K_2 \Lambda'_2, K_1 \Lambda'_1, A') \right. \\ \left. + \sum_{\substack{\mathcal{J}_{C'} \mathcal{L}'_1 \mathcal{L}'_2 \mathcal{J}_{A'} \\ (-\pi_{C'} \pi'_1 \pi'_2 \pi_{A'}) \mathcal{J}_{B'}}} \mathcal{T} \mathcal{J}_{B'} (C', K_1 \Lambda'_1, K_2 \Lambda'_2, A') \right\}^*$$

$$\times (-1)^{\mathcal{J}_{C'} + \pi_{C'} (\mathcal{L}_2 K_2 + 1)^{1/2} (\mathcal{J}_{C'} \mathcal{J}_C K_C)} \\ (-\pi_{C'} \pi_C q_C)$$

$$\times (-1)^{\mathcal{J}_{A'} + \pi_{A'} (\mathcal{L}_2 K_2 + 1)^{1/2} (\mathcal{J}_{A'} \mathcal{J}_A K_A)} \\ (-\pi_{A'} \pi_A q_A)$$

Mit der Entwicklung Glg.30 der beiden Summen über die Polarisationszustände nach Strahlungsparametern folgt für den Verbindungskoeffizienten:

$$C_{q_C q_A}^{K_C K_A} (C C', A A', K_1 P_1, K_2 P_2) \quad (77)$$

$$= \sum_{\substack{\Lambda_1 \Lambda_2 \Lambda_1' \Lambda_2' \\ \Lambda_1' \Lambda_2'}} \sum_{\substack{\lambda_1 \mu_1 \lambda_2 \mu_2}} \sum_{\substack{q_C \mu_C \mu_1 q_A}} C_{q_C \mu_C \mu_1 q_A}^{K_C \lambda_2 \lambda_1 K_A} (C C', \Lambda_2 \Lambda_2', \Lambda_1 \Lambda_1', A A', K_2 K_1) \\ \times \mathcal{Q}_{\mu_1}^{\lambda_1} (\Lambda_1 \Lambda_1', \hat{K}_1 P_1) \mathcal{Q}_{\mu_2}^{\lambda_2} (\Lambda_2 \Lambda_2', \hat{K}_2 P_2),$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten folgende Form haben:

$$C_{q_C \mu_C \mu_1 q_A}^{K_C \lambda_2 \lambda_1 K_A} (C C', \Lambda_2 \Lambda_2', \Lambda_1 \Lambda_1', A A', K_2 K_1) = \sqrt{\pi} A(K_1) A(K_2) \quad (78)$$

$$\times \sum_{\substack{\pi_C \pi_2 \pi_1 \pi_A \\ \pi_{C'} \pi'_2 \pi'_1 \pi_{A'}}} (\mathcal{L}_2 K_2 + 1)^{1/2} (\mathcal{L}_2 \lambda_2 + 1)^{1/2} (\mathcal{L}_1 \lambda_1 + 1)^{1/2} (\mathcal{L}_2 K_2 + 1)^{1/2}$$

$$\times (-1)^{\mathcal{J}_C - \pi_C + \mathcal{J}_{C'} - \pi_{C'} + \mathcal{L}'_2 + \pi'_2 + \mathcal{L}'_1 + \pi'_1 + \mathcal{J}_{C'} + \pi_{C'} + \mathcal{J}_{A'} + \pi_{A'}}$$

$$\times \left(\frac{\mathcal{L}_1 \mathcal{L}'_1 \lambda_1}{\pi_1 - \pi'_1 \mu_1} \right) \left(\frac{\mathcal{L}_2 \mathcal{L}'_2 \lambda_2}{\pi_2 - \pi'_2 \mu_2} \right) \left(\frac{\mathcal{J}_C \mathcal{J}_C K_C}{-\pi_{C'} - \pi_C q_C} \right) \left(\frac{\mathcal{J}_{A'} \mathcal{J}_A K_A}{-\pi_{A'} \pi_A q_A} \right)$$

$$\times \left\{ \sum_{\substack{\mathcal{J}_C \mathcal{L}_2 \mathcal{L}_1 \mathcal{J}_A \\ (-\pi_C \pi_2 \pi_1 \pi_A) \mathcal{J}_B}} \mathcal{T} \mathcal{J}_B (C, K_2 \Lambda_2, K_1 \Lambda_1, A) \right. \\ \left. + \sum_{\substack{\mathcal{J}_C \mathcal{L}_1 \mathcal{L}_2 \mathcal{J}_A \\ (-\pi_C \pi_1 \pi_2 \pi_A) \mathcal{J}_B}} \mathcal{T} \mathcal{J}_B (C, K_1 \Lambda_1, K_2 \Lambda_2, A) \right\}$$

$$x \left\{ \sum_{J_B'} \begin{pmatrix} J_C & L_2 & L_1 & J_{A'} \\ -\pi_C & \pi_2 & \pi_1 & \pi_{A'} \end{pmatrix} J_{B'}^T J_{B'} (C, k_2 \Lambda_2', k_1 \Lambda_1', A') \right. \\ \left. + \sum_{J_B'} \begin{pmatrix} J_C & L_1 & L_2 & J_{A'} \\ -\pi_C & \pi_1 & \pi_2 & \pi_{A'} \end{pmatrix} J_{B'}^T J_{B'} (C, k_1 \Lambda_1', k_2 \Lambda_2', A') \right\}^*.$$

Der Entwicklungskoeffizient Glg. 78 unterscheidet sich vom Entwicklungskoeffizienten Glg. 50 für die Einphotonenabsorption vor allem durch das Auftreten von je zwei Beiträgen zum Übergangsmatrixelement, die den zwei möglichen Zwischenzuständen $(BM_B, k_1 \tau_1)$ und $(BM_B, k_2 \tau_2)$ in der Störungsrechnung entsprechen. Um den Entwicklungskoeffizienten Glg. 78 in ähnlicher Weise wie Glg. 50 umzuformen, ist es zweckmässig, die beiden Beiträge in der Summe über die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente in Glg. 6 für das Übergangsmatrixelement durch einen einzigen zu ersetzen, der sich durch Bildung geeigneter Linearkombinationen der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente konstruieren lässt. Dazu wird der zweite verallgemeinerte Wignerkoefizient in Glg. 6 nach dem ersten entwickelt (Yutsis, Levinson und Vanagas 1962):

$$\begin{pmatrix} J_C & L_1 & L_2 & J_A \\ -\pi_C & \pi_1 & \pi_2 & \pi_A \end{pmatrix} J_B = \sum_{J_B'} \begin{pmatrix} J_C & L_2 & L_1 & J_A \\ -\pi_C & \pi_2 & \pi_1 & \pi_A \end{pmatrix} J_{B'}' \quad (79) \\ \times A \begin{pmatrix} J_C & L_1 & L_2 & J_A \end{pmatrix} J_{B'}' J_B.$$

Die Umkopplungskoeffizienten in Glg. 79 werden im Anhang A3 berechnet und sind bis auf einen Vorzeichen- und Gewichtungsfaktor gleich einem GJ-Koeffizienten

$$A \begin{pmatrix} J_C & L_1 & L_2 & J_A \end{pmatrix} J_{B'}' J_B = (-1)^{J_B + J_{B'}' + L_1 + L_2} (\nu J_{B'}' + 1) \quad (80) \\ \times \left\{ \begin{pmatrix} J_C & L_2 & J_{B'}' \\ J_A & L_1 & J_B \end{pmatrix} \right\}$$

Durch Einsetzen von Glg. 79 in 6 wird nach Umbenennung der Summationsvariablen ($J_B \leftrightarrow J_{B'}$) aus der Summe über die beiden Beiträge:

$$\sum_{J_B} \begin{pmatrix} J_C & L_2 & L_1 & J_A \\ -\pi_C & \pi_2 & \pi_1 & \pi_A \end{pmatrix} J_B S_{J_B} (C, k_2 \Lambda_2', k_1 \Lambda_1', A). \quad (81)$$

Die Linearkombination der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente ist durch

$$S_{J_B} (C, k_2 \Lambda_2', k_1 \Lambda_1', A)$$

$$= T \int_B (C, k_2 \Lambda_2, k_1 \Lambda_1, A) \quad (82)$$

$$+ \sum_{\int_B'} A(\int_C L_1 L_2 \int_A) \int_B \int_B' T \int_B' (C, k_1 \Lambda_1, k_2 \Lambda_2, A)$$

gegeben und wird im folgenden als gekoppeltes reduziertes Matrixelement bezeichnet. Durch Einsetzen von Glg. 81 in 78 ergibt sich der Entwicklungskoeffizient der Zweiphotonenabsorption in ähnlicher Form wie für die Einphotonenabsorption. Anstelle des Produktes zweier reduzierter Matrixelemente der Multipoloperatoren tritt eine Summe über ein Produkt zweier gekoppelter reduzierter Matrixelemente auf:

$$C \begin{matrix} k_C & \lambda_C & \lambda_1 & k_A \\ q_C & \mu_C & \mu_1 & q_A \end{matrix} (C C', \Lambda_C \Lambda_C', \Lambda_1 \Lambda_1', A A') = 4\pi A(k_C) A(k_1) \quad (83)$$

$$\times (\sqrt{k_C+1})^{1/2} (\sqrt{\lambda_C+1})^{1/2} (\sqrt{\lambda_1+1})^{1/2} (\sqrt{k_A+1})^{1/2}$$

$$\times \sum_{\int_B \int_B'} S \int_B (C, k_2 \Lambda_2, k_1 \Lambda_1, A) S \int_B' (C', k_2 \Lambda_2', k_1 \Lambda_1', A')^*$$

$$\times \sum_{\int_B \int_B'} (-1)^{L_2 + M_2' + L_1' + M_1' + J_C' + M_C' + J_A' + M_A' + J_C - M_C + J_C - M_C}$$

$$\begin{matrix} \pi_C \pi_C' \pi_1 \pi_A \\ \pi_C' \pi_2' \pi_1' \pi_A' \end{matrix} \times \begin{pmatrix} L_2 & L_2' & \lambda_C \\ \pi_C - \pi_C' & \mu_C & \mu_C' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & L_1' & \lambda_1 \\ \pi_1 - \pi_1' & \mu_1 & \mu_1' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_C' & J_C & k_C \\ -\pi_C' & \pi_C & q_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_A' & J_A & k_A \\ -\pi_A' & \pi_A & q_A \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} J_C & L_2 & L_1 & J_A \\ -\pi_C & \pi_2 & \pi_1 & \pi_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_C & L_2' & L_1' & J_A' \\ -\pi_C' & \pi_2' & \pi_1' & \pi_A' \end{pmatrix} \int_B \int_B'$$

Die Summe über das Produkt der acht Wignerkoeffizienten in Glg. 83 wird im Anhang A2 mit graphischen Methoden umgeformt und lässt sich als Entwicklung nach einem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten darstellen, wobei die Entwicklungskoeffizienten bis auf einen Vorzeichenfaktor gleich dem Produkt zweier 9j-Koeffizienten sind.

$$\sum_{k_b} (-1)^{k_C - q_C} \begin{pmatrix} k_C & \lambda_C & \lambda_1 & k_A \\ -q_C & \mu_C & \mu_1 & q_A \end{pmatrix} k_b (\sqrt{k_b+1})^{1/2} \quad (84)$$

$$\times (-1)^{J_C + J_C' + k_C + J_A + J_A' + k_A} \begin{Bmatrix} J_C & L_2 & J_B \\ J_C' & L_2' & J_B' \\ k_C & \lambda_C & k_b \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_B & L_1 & J_A \\ J_B' & L_1' & J_A' \\ k_b & \lambda_1 & k_A \end{Bmatrix}.$$

Mit der Abkürzung

$$R(k_C \lambda_C) k_b (\lambda_1 k_A) \begin{vmatrix} J_C & J_C' & L_2 & L_2' & L_1 & L_1' & J_A & J_A' \\ J_B & J_B' & & & & & & \end{vmatrix} \quad (85)$$

$$= R^{K_C \lambda_\nu K_b} (\mathcal{J}_C \mathcal{J}_{C'}, L_\nu L'_\nu, \mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'}) \\ \times R^{K_b \lambda_1 K_a} (\mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'}, L_1 L'_1, \mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'})$$

ergibt sich für den Entwicklungskoeffizienten:

$$C^{K_C \lambda_\nu \lambda_1 K_a}_{q_C \mu_\nu \mu_1 q_a} (C C', \lambda_\nu \lambda'_\nu, \lambda_1 \lambda'_1, A A'; K_\nu K_1) \quad (86) \\ = 4\pi A(K_\nu) A(K_1) \sum_{K_b} (-1)^{K_C - q_C} \left(\frac{K_C \lambda_\nu \lambda_1 K_a}{-q_C \mu_\nu \mu_1 q_a} \right) K_b \\ \times \sum_{\mathcal{J}_B} R^{(K_C \lambda_\nu) K_b (\lambda_1 K_a)} (\mathcal{J}_C \mathcal{J}_{C'}, L_\nu L'_\nu, L_1 L'_1, \mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'}) \mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'} \\ \mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'} \times S_{\mathcal{J}_B} (C, K_\nu \lambda_\nu, K_1 \lambda_1, A) S_{\mathcal{J}_{B'}} (C', K_\nu \lambda'_\nu, K_1 \lambda'_1, A')^*.$$

Mit den Abkürzungen

$$G^{(K_C \lambda_\nu) K_b (\lambda_1 K_a)} (C C', \lambda_\nu \lambda'_\nu, \lambda_1 \lambda'_1, A A'; K_\nu K_1) \quad (87) \\ = \sum_{\mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'}} R^{(K_C \lambda_\nu) K_b (\lambda_1 K_a)} (\mathcal{J}_C \mathcal{J}_{C'}, L_\nu L'_\nu, L_1 L'_1, \mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'}) \mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'} \\ \mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'} \times S_{\mathcal{J}_B} (C, K_\nu \lambda_\nu, K_1 \lambda_1, A) S_{\mathcal{J}_{B'}} (C', K_\nu \lambda'_\nu, K_1 \lambda'_1, A')^*$$

und

$$F^{(K_C \lambda_\nu) K_b (\lambda_1 K_a)} (C C', \lambda_\nu \lambda'_\nu, \lambda_1 \lambda'_1, A A'; \hat{K}_\nu P_\nu, \hat{K}_1 P_1) \quad (88) \\ = \sum_{q_C \mu_\nu \mu_1 q_a} (-1)^{K_C - q_C} \left(\frac{K_C \lambda_\nu \lambda_1 K_a}{-q_C \mu_\nu \mu_1 q_a} \right) K_b \frac{e^{K_C} (C, C')^*}{q_C} \\ \times G_{\mu_\nu}^{\lambda_\nu} (\lambda_\nu \lambda'_\nu; \hat{K}_\nu P_\nu) G_{\mu_1}^{\lambda_1} (\lambda_1 \lambda'_1; \hat{K}_1 P_1) G_{q_a}^{K_a} (A, A')$$

ergibt sich zusammenfassend folgende Darstellung für den Absorptionsquerschnitt Glg.72:

$$b(\alpha(K_1 P_1) (K_\nu P_\nu) \rightarrow C) = 4\pi A(K_\nu) A(K_1) \sum_{C C'} \sum_{\lambda_\nu \lambda'_\nu} \sum_{\lambda_1 \lambda'_1} \sum_{A A'} \quad (89) \\ \times \sum_{K_C \lambda_\nu \lambda_1 K_a} \sum_{K_b} G^{(K_C \lambda_\nu) K_b (\lambda_1 K_a)} (C C', \lambda_\nu \lambda'_\nu, \lambda_1 \lambda'_1, A A'; K_\nu K_1) \\ \times F^{(K_C \lambda_\nu) K_b (\lambda_1 K_a)} (C C', \lambda_\nu \lambda'_\nu, \lambda_1 \lambda'_1, A A'; \hat{K}_\nu P_\nu, \hat{K}_1 P_1).$$

Die Ausdrücke Glg. 87 und 88 sind drehinvariante Größen, die den Winkelkorrelationskoeffizienten und -funktionen Glg.54 und 55 entsprechen und ebenso bezeichnet werden. Die Korrelationskoeffizienten Glg.87 sind Bilinearformen in den gekoppelten reduzierten Matrixelementen, die wie die reduzierten Matrixelemente der Multipoloperatoren als atomare Parameter betrachtet werden können. Die Korrelationsfunktionen beschreiben die Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von der Richtung und Polarisation der beiden Photonen sowie der Präparation und Detektion des Atoms im Anfangs- und Endniveau. Die Darstellung Glg. 89 des Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitts ist wie die Darstellung Glg.56 des Einphotonen-Absorptionsquerschnitts eine Multipolentwicklung nach Produkten drehinvarianter Größen, deren Symmetrie bei Vertauschung der Quantenzahlen bei Komplexkonjugation im folgenden untersucht wird.

Unter Verwendung der Symmetrie der atomaren Dichte- und Effizienztensoren, Glg. 2.123, und der Strahlungsparameter, Glg.31, sowie der Symmetrie und Auswahlregel

$$\begin{pmatrix} k_c & \lambda_c & \lambda_1 & k_a \\ -q_c & \mu_c & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} k_b = (-1)^{k_c + \lambda_c + \lambda_1 + k_a} \begin{pmatrix} k_c & \lambda_c & \lambda_1 & k_a \\ q_c & -\mu_c & -\mu_1 & -q_a \end{pmatrix} k_b \quad (90)$$

$$-q_c + \mu_c + \mu_1 + q_a = 0$$

folgt für das komplexkonjugierte der Korrelationsfunktion, Glg.88:

$$\begin{aligned} & F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C C', \Lambda_c \Lambda_c', \Lambda_1 \Lambda_1', A A', \hat{E}_c P_c, \hat{E}_1 P_1)^* \\ & = (-1)^{J_c + J_c' + k_c + L_c + L_c' + \lambda_c + L_1 + L_1' + \lambda_1 + J_A + J_A' + k_a} \\ & \times F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C' C, \Lambda_c' \Lambda_c, \Lambda_1' \Lambda_1, A' A, \hat{E}_c P_c, \hat{E}_1 P_1). \end{aligned} \quad (91)$$

Für die spezielle Korrelationsfunktion mit $A=A'$, $\Lambda_1=\Lambda_1'$, $\Lambda_2=\Lambda_2'$ und $C=C'$ gilt:

$$\begin{aligned} & F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C, \Lambda_c, \Lambda_1, A, \hat{E}_c P_c, \hat{E}_1 P_1)^* \\ & = (-1)^{k_c + \lambda_c + \lambda_1 + k_a} F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C, \Lambda_c, \Lambda_1, A, \hat{E}_c P_c, \hat{E}_1 P_1), \end{aligned} \quad (92)$$

wobei die Abkürzung

$$\begin{aligned} & F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C, \Lambda_c, \Lambda_1, A, \hat{E}_c P_c, \hat{E}_1 P_1) \\ & \equiv F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C C, \Lambda_c \Lambda_c, \Lambda_1 \Lambda_1, A A, \hat{E}_c P_c, \hat{E}_1 P_1) \end{aligned} \quad (93)$$

verwendet wurde. Wegen Glg.92 ist die Korrelationsfunktion, Glg.93, reell, wenn $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade ist, und imaginär, wenn $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade ist. Mit der Symmetrie

$$\begin{aligned} & R(k_c \lambda_u) K_b(\lambda_1 k_a) (\mathcal{J}_C \mathcal{J}_C, L_u L'_u, L_1 L'_1, \mathcal{J}_A \mathcal{J}_A') \mathcal{J}_B \mathcal{J}_B' \\ &= (-1)^{\mathcal{J}_C + \mathcal{J}_C' + k_c + L_u + L'_u + \lambda_u + L_1 + L'_1 + \lambda_1 + \mathcal{J}_A + \mathcal{J}_A' + k_a} \\ & \times R(k_c \lambda_u) K_b(\lambda_1 k_a) (\mathcal{J}_C' \mathcal{J}_C, L'_u L_u, L'_1 L_1, \mathcal{J}_A' \mathcal{J}_A) \mathcal{J}_B' \mathcal{J}_B \end{aligned} \quad (94)$$

für die Funktion Glg.85 der Drehimpulsparameter, die sich aus der entsprechenden Symmetrie, Glg.61, der beiden Faktoren in Glg. 85 ergibt, folgt für das Komplexkonjugierte des Korrelationskoeffizienten, Glg.87,

$$\begin{aligned} & G(k_c \lambda_u) K_b(\lambda_1 k_a) (C C', \Lambda_u \Lambda'_u, \Lambda_1 \Lambda'_1, A A'; k_u k_1)^* \\ &= (-1)^{\mathcal{J}_C + \mathcal{J}_C' + k_c + L_u + L'_u + \lambda_u + L_1 + L'_1 + \lambda_1 + \mathcal{J}_A + \mathcal{J}_A' + k_a} \\ & \times G(k_c \lambda_u) K_b(\lambda_1 k_a) (C' C, \Lambda'_u \Lambda_u, \Lambda'_1 \Lambda_1, A' A; k_u k_1). \end{aligned} \quad (95)$$

Für den speziellen Korrelationskoeffizienten mit $A=A'$, $\Lambda_1=\Lambda'_1$, $\Lambda_2=\Lambda'_2$ und $C=C'$ gilt:

$$\begin{aligned} & G(k_c \lambda_u) K_b(\lambda_1 k_a) (C, \Lambda_u, \Lambda_1, A; k_u k_1)^* \\ &= (-1)^{k_c + \lambda_u + \lambda_1 + k_a} G(k_c \lambda_u) K_b(\lambda_1 k_a) (C, \Lambda_u, \Lambda_1, A; k_u k_1), \end{aligned} \quad (96)$$

wobei die Abkürzung

$$\begin{aligned} & G(k_c \lambda_u) K_b(\lambda_1 k_a) (C, \Lambda_u, \Lambda_1, A; k_u k_1) \\ &= G(k_c \lambda_u) K_b(\lambda_1 k_a) (C C', \Lambda_u \Lambda'_u, \Lambda_1 \Lambda'_1, A A'; k_u k_1) \end{aligned} \quad (97)$$

verwendet wurde. Wegen Glg.96 ist der Korrelationskoeffizient Glg.97 reell, wenn $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade ist, und imaginär, wenn $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade ist. Die Korrelationskoeffizienten Glg.97 sind also symmetrische oder antisymmetrische Bilinearformen in den gekoppelten reduzierten Matrixelementen, je nachdem ob $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade oder ungerade ist:

$$\begin{aligned} & G(k_c \lambda_u) K_b(\lambda_1 k_a) (C, \Lambda_u, \Lambda_1, A; k_u k_1) \\ &= \sum_{\mathcal{J}_B} R(k_c \lambda_u) K_b(\lambda_1 k_a) (\mathcal{J}_C, L_u, L_1, \mathcal{J}_A) \mathcal{J}_B \mathcal{J}_B \\ & \quad \mathcal{J}_B \times |S \mathcal{J}_B (C, k_u \Lambda_u, k_1 \Lambda_1, A)|^2 \end{aligned} \quad (98)$$

$$+\sum_{J_B > J_{B'}} R(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (J_{C, L_c, L_1, J_A}) \\ J_B(C, k_c \Lambda_c, k_1 \Lambda_1, A) S_{J_{B'}}(C, k_c \Lambda_c, k_1 \Lambda_1, A)^*$$

für $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade bzw.

$$\sum_{J_B > J_{B'}} R(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (J_{C, L_c, L_1, J_A}) \quad (99) \\ J_B(C, k_c \Lambda_c, k_1 \Lambda_1, A) S_{J_{B'}}(C, k_c \Lambda_c, k_1 \Lambda_1, A)^*$$

für $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade. In Glg.99 wird verwendet, dass die Diagonalelemente

$$R(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (J_{C, L_c, L_1, J_A}) J_{B, J_B}$$

der Koeffizientenmatrix der Bilinearform Glg.97 verschwinden, wenn $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade ist. Wenn der Drehimpulsparameter J_B des Zwischen-niveaus nur einen Wert annehmen kann, verschwindet daher der Korrelationskoeffizient Glg.99 bei $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade.

Für das Komplexkonjugierte des Produkts des Korrelationskoeffizienten Glg.87 und der Korrelationsfunktion Glg.88 gilt nach Glg.95 und 91:

$$G(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C C', \Lambda_c \Lambda_c', \Lambda_1 \Lambda_1', A A'; k_c k_1)^* \quad (100) \\ \times F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C C', \Lambda_c \Lambda_c', \Lambda_1 \Lambda_1', A A'; \hat{K}_c \hat{P}_c, \hat{K}_1 \hat{P}_1)^* \\ = G(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C' C, \Lambda_c' \Lambda_c, \Lambda_1' \Lambda_1, A' A; k_c k_1) \\ \times F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C' C, \Lambda_c' \Lambda_c, \Lambda_1' \Lambda_1, A' A; \hat{K}_c \hat{P}_c, \hat{K}_1 \hat{P}_1).$$

Nach Glg.100 sind die Beiträge zum Absorptionsquerschnitt mit den Quantenzahlen $(C C', \Lambda_2 \Lambda_2', \Lambda_1 \Lambda_1', A A')$ komplexkonjugiert zu den Beiträgen $(C' C, \Lambda_2' \Lambda_2, \Lambda_1' \Lambda_1, A A')$. Die Diagonalbeiträge $(C C, \Lambda_2 \Lambda_2, \Lambda_1 \Lambda_1, A A)$ sind sowohl für gerades als auch für ungerades $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ reell, verschwinden jedoch für ungerades $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$, wenn der Zwischendrehimpuls J_B nur einen Wert annehmen kann.

Der allgemeine Streuquerschnitt für die Rayleigh- und Ramanstreuung ist nach Abschnitt 2.5 durch

$$\frac{dW}{d\Omega_{\underline{k}_2}} (a(\underline{k}_1, \underline{p}_1) \rightarrow c(\underline{k}_2, \underline{p}_2)) = (2\pi Q(\underline{k}_2) / \Phi_1) \sum_{CC'} \sum_{AA'} \quad (101)$$

$$\begin{aligned} & Tr_C Tr_{\underline{k}_2} \{ \varepsilon(C', C) \otimes \varepsilon(\underline{\hat{K}}_2, \underline{Q}_2) (C \underline{K}_2 | T | A \underline{K}_1) Q(A, A') \\ & \quad \otimes Q(\underline{\hat{K}}_1, \underline{p}_1) (A' \underline{K}_1 | T^* | C' \underline{K}_2) \} \\ & = \sum_{CC'} Tr_C Tr_{\underline{k}_2} \{ \varepsilon(C', C) \otimes \varepsilon(\underline{\hat{K}}_2, \underline{Q}_2) \tilde{Q}(\underline{C} \underline{K}_2, C' \underline{K}_2) \} \end{aligned} \quad (102)$$

gegeben, wobei die Definition Glg.2.173 der Untermatrizen der nichtnormierten Dichtematrix des Endzustands verwendet wurde. Wie bei der Zweiphotonenabsorption lässt sich der Streuquerschnitt Glg.101 in eine Multipolreihe entwickeln. Es tritt dann ein Dichtetensor für den Primärstrahl mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{p}_1$ und ein Effizienztensor für den Streustrahl mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{Q}_2$ auf:

$$\begin{aligned} & \frac{d\sigma}{d\Omega_{\underline{k}_2}} (a(\underline{k}_1, \underline{p}_1) \rightarrow c(\underline{k}_2, \underline{Q}_2)) = 4\pi E(\underline{k}_2) A(\underline{k}_1) \sum_{CC'} \sum_{\Lambda_2 \Lambda_2'} \sum_{\Lambda_1 \Lambda_1'} \sum_{AA'} \quad (103) \\ & \sum_{\kappa_C \lambda_C \lambda_1 \kappa_A} \sum_{\kappa_b \lambda_b \lambda_2} G(\kappa_C \lambda_C) \kappa_b(\lambda_1 \kappa_A) (CC', \Lambda_2 \Lambda_2', \Lambda_1 \Lambda_1', AA', \underline{k}_2 \underline{k}_1) \\ & \quad \times F(\kappa_C \lambda_C) \kappa_b(\lambda_1 \kappa_A) (CC', \Lambda_2 \Lambda_2', \Lambda_1 \Lambda_1', AA', \underline{\hat{K}}_2 \underline{Q}_2 \underline{\hat{K}}_1 \underline{p}_1). \end{aligned}$$

Die Korrelationsfunktion in Glg.103 ist durch

$$\begin{aligned} & \sum_{q_C \mu_C \mu_1 q_A} (-1)^{\kappa_C - q_C + \lambda_C - \mu_C} (-\kappa_C \lambda_C \lambda_1 \kappa_A) \kappa_b \varepsilon_{q_C}^{\kappa_C} (C, C')^* \\ & \quad \times \varepsilon_{\mu_C}^{\lambda_C} (\Lambda_2 \Lambda_2'; \underline{\hat{K}}_2 \underline{Q}_2)^* Q_{\mu_1}^{\lambda_1} (\Lambda_1 \Lambda_1'; \underline{\hat{K}}_1 \underline{p}_1) Q_{q_A}^{\kappa_A} (A, A') \end{aligned} \quad (104)$$

gegeben und der Korrelationskoeffizient durch Glg.87. Die gekoppelten reduzierten Matrixelemente sind wie in Glg.82 als Linearkombinationen der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente für die Ramanstreuung definiert, die sich nach Glg.2.90 nur durch die Energienenner von denen für die Zweiphotonenabsorption unterscheiden.

Der Unterschied zwischen dem Rayleigh- und Ramanstreuquerschnitt Glg.103 und dem Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt Glg.89 besteht in den Energienennern der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente, den Vorfaktoren $E(k_2)A(k_1)$ bzw. $A(k_2)A(k_1)$, dem Vorzeichenfaktor, den Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen des verallgemeinerten Wignerkoeffizienten sowie im Auftreten eines Effizienztensors anstelle eines Dichtetensors der Strahlung in den Korrelationsfunktionen Glg.88 bzw. 104. Der Vorzeichenfaktor und die Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen folgen wie bei den Einphotonenprozessen aus der Symmetrie der Multipoloperatoren bei hermitescher Konjugation. Die Summe über das Produkt der acht Wignerkoeffizienten in dem Glg.83 entsprechenden Ausdruck ist bei der Rayleigh- und Ramanstreuung durch

$$\sum_{\substack{\pi_C \pi'_C \pi_A \pi'_A \\ \pi_C' \pi'_C \pi_A' \pi'_A}} (-1)^{L_C + \pi_C - 1 + L'_C + \pi'_C - 1} \quad (105)$$

$$\pi_C' \pi'_C \pi_A \pi'_A (-1)^{L'_C + \pi'_C + L'_A + \pi'_A + J'_C + \pi'_C + J'_A + \pi'_A + J_C - \pi_C + J_C - \pi_C}$$

$$\times \begin{pmatrix} L_C & L'_C & \lambda_C \\ \pi_C & -\pi'_C & \mu_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_A & L'_A & \lambda_A \\ \pi_A & -\pi'_A & \mu_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_C & J_C & K_C \\ -\pi_C & \pi_C & q_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_A & J_A & K_A \\ -\pi_A & \pi_A & q_A \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} J_C & L_C & L_A & J_A \\ -\pi_C & -\pi'_C & \pi_A & \pi'_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_C & L'_C & L'_A & J'_A \\ -\pi'_C & -\pi'_C & -\pi'_A & \pi'_A \end{pmatrix}$$

gegeben und kann analog zu Glg.84 nach den verallgemeinerten Wignerkoeffizienten in Glg.104 entwickelt werden. Als Koeffizienten treten die gleichen Funktionen der Drehimpulsparameter auf wie in Glg.84:

$$\sum_{K_B} (-1)^{K_C - q_C + L_C - \mu_C} \begin{pmatrix} K_C & \lambda_C & \lambda_A & K_A \\ -q_C - \mu_C & \mu_A & q_A \end{pmatrix} K_B \begin{pmatrix} L_C & L_A & J_A \\ \pi_C & \pi_A & \pi'_A \end{pmatrix} \quad (106)$$

$$\times (-1)^{J_C + J_C + K_C + J_A + J'_A + K_A} \begin{Bmatrix} J_C & L_C & J_B \\ J_C & L'_C & J'_B \\ K_C & \lambda_C & K_B \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_B & L_A & J_A \\ J'_B & L'_A & J'_A \\ K_B & \lambda_A & K_A \end{Bmatrix}.$$

Die entsprechenden Umformungen sind im Anhang A2 angegeben. Die Symmetrie der Korrelationsfunktionen Glg.104 ist identisch mit den in Glg.91 und 92 angegebenen Beziehungen für die Zweiphotonenabsorption.

Die allgemeine Übergangswahrscheinlichkeit bei der Zweiphotonenemission ist nach Abschnitt 2.5 durch

$$\frac{d^4 W}{d\Omega_1 d\Omega_2} (a \rightarrow c(k_1, Q_1)(k_2, Q_2)) = 4\pi q(k_1) q(k_2) \sum_{CC'} \sum_{AA'} \quad (107)$$

$$\begin{aligned}
 & Tr_{C'} Tr_{\underline{k}_1} Tr_{\underline{k}_2} \{ E(C', C) \otimes E(\hat{\underline{k}}_2, \underline{Q}_2) \otimes E(\hat{\underline{k}}_1, \underline{Q}_1) \\
 & \times (C \underline{k}_1 \underline{k}_2 | T | A) Q(A, A') (A' | T^* | C' \underline{k}_1 \underline{k}_2) \} \\
 & = \sum_{CC'} Tr_{C'} Tr_{\underline{k}_1} Tr_{\underline{k}_2} \{ E(C', C) \otimes E(\hat{\underline{k}}_2, \underline{Q}_2) \otimes E(\hat{\underline{k}}_1, \underline{Q}_1) \\
 & \quad \times \frac{a^2}{\alpha \Omega_1 \alpha \Omega_2} \tilde{Q}(C \underline{k}_1 \underline{k}_2, C' \underline{k}_1 \underline{k}_2) \} \quad (108)
 \end{aligned}$$

gegeben, wobei in Glg.108 die Definition

$$\frac{a^2}{\alpha \Omega_1 \alpha \Omega_2} \tilde{Q}(C \underline{k}_1 \underline{k}_2, C' \underline{k}_1 \underline{k}_2) = 4\pi Q(\underline{k}_2) Q(\underline{k}_1) \quad (109)$$

$$\times \sum_{AA'} (C \underline{k}_1 \underline{k}_2 | T | A) Q(A, A') (A' | T^* | C' \underline{k}_1 \underline{k}_2)$$

für die Untermatrizen der nichtnormierten Dichtematrix des Endzustands verwendet wurde. Durch Umformungen wie bei der Untersuchung des Zweiphotonenabsorptionsquerschnitts erhält man eine Multipolentwicklung der Übergangswahrscheinlichkeit. Anstelle der beiden Dichtektensoren für die Strahlung treten zwei Effizienztensoren auf, einer für Photonen mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{Q}_1$ und einer für Photonen mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{Q}_2$:

$$\begin{aligned}
 & \frac{d^2 W}{d\Omega_1 d\Omega_2} (a \rightarrow C(\underline{k}_1, \underline{Q}_1)(\underline{k}_2, \underline{Q}_2)) = 4\pi E(\underline{k}_2) E(\underline{k}_1) \sum_{CC'} \sum_{\Lambda'_2 \Lambda'_1} \sum_{\Lambda_2 \Lambda_1} \sum_{AA'} \\
 & \times \sum_{\kappa_C \lambda_C \lambda_1 \kappa_a \kappa_b} \sum_{\kappa_b \lambda_b} G(\kappa_b \lambda_b) \kappa_b (\lambda_1 \kappa_a) (CC' \Lambda'_2 \Lambda'_1 \Lambda_2 \Lambda_1, AA'; \kappa_C \kappa_1) \\
 & \quad \times F(\kappa_C \lambda_C) \kappa_C (\lambda_1 \kappa_a) (CC' \Lambda'_2 \Lambda'_1 \Lambda_2 \Lambda_1, AA'; \hat{\underline{k}}_2 \underline{Q}_2, \hat{\underline{k}}_1 \underline{Q}_1) \quad (110)
 \end{aligned}$$

Die Korrelationsfunktion in Glg.110 ist durch

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\kappa_C \mu_C \mu_1 \kappa_a} (-1)^{\kappa_C - \mu_C + \lambda_C - \mu_1 + \lambda_1 - \mu_1} (\kappa_C \lambda_C \lambda_1 \kappa_a) \begin{pmatrix} \kappa_C & \lambda_C & \lambda_1 & \kappa_a \\ -\mu_C & -\mu_1 & \mu_1 & \mu_1 \end{pmatrix} \kappa_b E_{\kappa_C}^{\kappa_C}(C, C')^* \\
 & \quad \times E_{\mu_C}^{\lambda_C}(\Lambda'_2 \Lambda'_1; \hat{\underline{k}}_2 \underline{Q}_2)^* E_{\mu_1}^{\lambda_1}(\Lambda_2 \Lambda_1; \hat{\underline{k}}_1 \underline{Q}_1)^* Q_{\kappa_a}^{\kappa_a}(A, A') \quad (111)
 \end{aligned}$$

gegeben und der Korrelationskoeffizient durch Glg.87. Die gekoppelten reduzierten Matrixelemente sind wie in Glg.82 als Linearkombinationen der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente für die Zweiphotonenemission definiert. Sie unterscheiden sich nach Glg.2.89 nur durch die Energienenner von denen für die Zweiphotonenabsorption.

Der Unterschied zwischen der Übergangswahrscheinlichkeit Glg.110 der Zweiphotonenemission und dem Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt Glg.89 besteht in den Energienennern der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente, in den Vorfaktoren $E(k_2)E(k_1)$ und $A(k_2)A(k_1)$, im Vorzeichenfaktor, in den Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen des verallgemeinerten Wignerkoeffizienten sowie im Auftreten der Effizienztensoren anstelle der Dichtensoren der Strahlung in den Korrelationsfunktionen Glg.111 bzw. 87. Der Vorzeichenfaktor und die Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen folgen wie bei der Einphotonenabsorption bzw. -emission aus der Symmetrie der Multipoloperatoren bei hermitescher Konjugation. Die Summe über das Produkt der acht Wignerkoeffizienten in dem Glg. 83 entsprechen den Ausdruck ist durch

$$\sum_{\substack{M_C M_B M_1 M_A \\ M'_C M'_B M'_1 M'_A}} (-1)^{L'_B + M'_B - 1 + L'_C + M'_C - 1 + L_1 + M_1 - 1 + L'_1 + M'_1 - 1} \quad (112)$$

$$\times (L_C \ L'_C \ \lambda_C) (L_1 \ L'_1 \ \lambda_1) (\sqrt{C'} \ \sqrt{C} \ k_C) (\sqrt{A'} \ \sqrt{A} \ k_A)$$

$$\times (\sqrt{C} \ L_C \ L_1 \ \sqrt{A}) (\sqrt{C'} \ L'_C \ L'_1 \ \sqrt{A'})$$

gegeben und kann analog zu Glg.84 nach dem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten in Glg.111 entwickelt werden. Als Koeffizienten treten die gleichen Funktionen der Drehimpulsparameter auf wie in Glg.83:

$$\sum_{K_B} (-1)^{K_C - q_C + \lambda_C - \mu_C + \lambda_1 - \mu_1 + K_A - q_A} (K_C \ \lambda_C \ \lambda_1 \ K_A) (K_B \ \lambda_B \ \lambda_1) \quad (113)$$

$$\times (-1)^{\sqrt{C} + \sqrt{C'} + K_C + \sqrt{A} + \sqrt{A'} + K_A} \left\{ \begin{matrix} \sqrt{C} \ L_C \ \sqrt{B} \\ \sqrt{C'} \ L'_C \ \sqrt{B'} \\ K_C \ \lambda_C \ K_B \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \sqrt{B} \ L_1 \ \sqrt{A} \\ \sqrt{B'} \ L'_1 \ \sqrt{A'} \\ K_B \ \lambda_1 \ K_A \end{matrix} \right\}.$$

Die entsprechenden Umformungen sind im Anhang A2 angegeben. Die Symmetrieeigenschaften der Korrelationsfunktionen sind identisch mit den in Glg.91 und 92 angegebenen Beziehungen für die Zweiphotonenabsorption.

3.3.3 Dreiphotonenübergänge

Der allgemeine Absorptionsquerschnitt für die Dreiphotonenabsorption ist wie der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt Glg. 72 durch

$$\sigma(a(k_1, p_1)(k_2, p_2)(k_3, p_3) \rightarrow d) = \frac{4\pi}{\Phi_1 \Phi_2 \Phi_3} \sum_{DD'} \sum_{AA'} \quad (114)$$

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_{DD'} \{ \epsilon(D', D) (D | T | A k_1 k_2 k_3) Q(A, A') \otimes Q(\hat{k}_1 p_1) \\ & \quad \otimes Q(\hat{k}_2 p_2) \otimes Q(\hat{k}_3 p_3) (A' k_1 k_2 k_3 | T^* | D') \} \\ & = \sum_{DD'} \text{Tr}_{DD'} \{ \epsilon(D', D) \tilde{\mathcal{Z}}(D, D') \} \end{aligned} \quad (115)$$

gegeben, wobei in Glg.115 die Definition

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{Z}}(D, D') &= \frac{4\pi}{\Phi_1 \Phi_2 \Phi_3} \sum_{AA'} (D | T | A k_1 k_2 k_3) Q(A, A') \otimes Q(\hat{k}_1 p_1) \\ & \quad \otimes Q(\hat{k}_2 p_2) \otimes \tilde{Q}(k_3 p_3) (A' k_1 k_2 k_3 | T^* | D') \end{aligned} \quad (116)$$

für die Untermatrizen der Dichtematrix des Endzustands verwendet wurden. Wie in Abschnitt 3.3.1 lässt sich der Absorptionsquerschnitt Glg.114 in eine Multipolreihe entwickeln. Es treten dabei drei Dichtektensoren für die Strahlung auf, einer für den Strahl mit Wellenvektor k_1 und Polarisation p_1 , einer für den Strahl mit Wellenvektor k_2 und Polarisation p_2 und einer für den Strahl mit Wellenvektor k_3 und Polarisation p_3 . Durch Entwicklung der Dichte- und Effizienzmatrizen in Glg.115 nach Dichte- und Effizienztensoren ergibt sich die Darstellung des Absorptionsquerschnitts durch Verbindungskoeffizienten:

$$\begin{aligned} \sigma(a(k_1, p_1)(k_2, p_2)(k_3, p_3) \rightarrow d) &= \frac{4\pi}{\Phi_1 \Phi_2 \Phi_3} \sum_{DD'} \sum_{AA'} \sum_{k_a q_a} \sum_{k_a q_a} \\ & \epsilon_{q_a}^{k_a}(D, D')^* C_{q_a}^{k_a} C_{q_a}^{k_a}(DD', AA', k_1 p_1 k_2 p_2 k_3 p_3) Q_{q_a}^{k_a}(A, A'), \end{aligned} \quad (117)$$

wobei die Verbindungskoeffizienten durch

$$\begin{aligned} & \frac{4\pi}{\Phi_1 \Phi_2 \Phi_3} \text{Tr}_{DD'} \{ U_{q_a}^{k_a}(J_D J_D) (D | T | A k_1 k_2 k_3) U_{q_a}^{k_a*}(J_A, J_A) \\ & \quad \otimes Q(\hat{k}_1 p_1) \otimes Q(\hat{k}_2 p_2) \otimes Q(\hat{k}_3 p_3) (A' k_1 k_2 k_3 | T^* | D') \} \end{aligned} \quad (118)$$

gegeben sind. Die beiden Übergangsmatrixelemente in Glg.118 enthalten nach Glg.9 jeweils sechs Beiträge, die den sechs möglichen Zwischenzustän-

den in der Störungsentwicklung entsprechen. Wie im Abschnitt 3.3.2 ist es zweckmässig, die sechs Beiträge in der Summe über die Paare J_C, J_B der Drehimpulsparameter der Zwischenniveaus durch einen einzigen Beitrag zu ersetzen. Um die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente durch geeignete Linearkombinationen zu ersetzen, entwickelt man den zweiten bis sechsten verallgemeinerten Wignerkoeffizienten nach dem ersten (Yutsis, Levinson und Vanagas 1962):

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} J_D & L_3 & L_1 & L_4 & J_A \\ -m_D & m_3 & m_1 & m_4 & m_A \end{pmatrix} \begin{matrix} J_C J_B \\ J'_C J'_B \end{matrix} &= \sum \begin{pmatrix} J_D & L_3 & L_2 & L_1 & J_A \\ -m_D & m_3 & m_2 & m_1 & m_A \end{pmatrix} \begin{matrix} J'_C J'_B \\ J_C J_B \end{matrix} \quad (119) \\ &\times A(J_D L_3 L_1 L_4 J_A) J'_C J'_B, J_C J_B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} J_D & L_4 & L_1 & L_3 & J_A \\ -m_D & m_4 & m_1 & m_3 & m_A \end{pmatrix} \begin{matrix} J_C J_B \\ J'_C J'_B \end{matrix} &= \sum \begin{pmatrix} J_D & L_3 & L_2 & L_1 & J_A \\ -m_D & m_3 & m_2 & m_1 & m_A \end{pmatrix} \begin{matrix} J'_C J'_B \\ J_C J_B \end{matrix} \quad (120) \\ &\times A(J_D L_4 L_1 L_3 J_A) J'_C J'_B, J_C J_B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} J_D & L_4 & L_3 & L_1 & J_A \\ -m_D & m_4 & m_3 & m_1 & m_A \end{pmatrix} \begin{matrix} J_C J_B \\ J'_C J'_B \end{matrix} &= \sum \begin{pmatrix} J_D & L_3 & L_2 & L_1 & J_A \\ -m_D & m_3 & m_2 & m_1 & m_A \end{pmatrix} \begin{matrix} J'_C J'_B \\ J_C J_B \end{matrix} \quad (121) \\ &\times A(J_D L_4 L_3 L_1 J_A) J'_C J'_B, J_C J_B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} J_D & L_1 & L_3 & L_2 & J_A \\ -m_D & m_1 & m_3 & m_2 & m_A \end{pmatrix} \begin{matrix} J_C J_B \\ J'_C J'_B \end{matrix} &= \sum \begin{pmatrix} J_D & L_3 & L_2 & L_1 & J_A \\ -m_D & m_3 & m_2 & m_1 & m_A \end{pmatrix} \begin{matrix} J'_C J'_B \\ J_C J_B \end{matrix} \quad (122) \\ &\times A(J_D L_1 L_3 L_2 J_A) J'_C J'_B, J_C J_B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} J_D & L_1 & L_2 & L_3 & J_A \\ -m_D & m_1 & m_2 & m_3 & m_A \end{pmatrix} \begin{matrix} J_C J_B \\ J'_C J'_B \end{matrix} &= \sum \begin{pmatrix} J_D & L_3 & L_2 & L_1 & J_A \\ -m_D & m_3 & m_2 & m_1 & m_A \end{pmatrix} \begin{matrix} J'_C J'_B \\ J_C J_B \end{matrix} \quad (123) \\ &\times A(J_D L_1 L_2 L_3 J_A) J'_C J'_B, J_C J_B . \end{aligned}$$

Die Umkopplungskoeffizienten in Glg.119 bis 123 können, abgesehen von Vorzeichen- und Gewichtungsfaktoren, durch 3j-, 6j- und 9j-Koeffizienten ausgedrückt werden. Die Berechnung der Umkopplungskoeffizienten und deren explizite Form sind im Anhang A3 angegeben. Durch Einsetzen von Glg.119 bis 123 in Glg.9 und anschließende Umbenennung der Summationsindizes ergibt sich für die Summe über die Zwischendrehimpulse

$$\sum_{J_C J_B} \begin{pmatrix} J_D & L_3 & L_2 & L_1 & J_A \\ -M_D & M_3 & M_2 & M_1 & M_A \end{pmatrix} S_{J_C J_B} (J_D, K_3 \Lambda_3, K_2 \Lambda_2, K_1 \Lambda_1, A). \quad (124)$$

Die Linearkombination der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente ist durch

$$\begin{aligned} & S_{J_C J_B} (J_D, K_3 \Lambda_3, K_2 \Lambda_2, K_1 \Lambda_1, A) \\ &= T_{J_C J_B} (J_D, K_3 \Lambda_3, K_2 \Lambda_2, K_1 \Lambda_1, A) \\ &+ \sum \{ A(J_D L_3 L_1 L_2 J_A) J_C J_B, J'_C J'_B T_{J'_C J'_B} (J_D, K_3 \Lambda_3, K_1 \Lambda_1, K_2 \Lambda_2, A) \\ &J_C J_B \\ &+ A(J_D L_2 L_3 L_1 J_A) J_C J_B, J'_C J'_B T_{J'_C J'_B} (J_D, K_2 \Lambda_2, K_3 \Lambda_3, K_1 \Lambda_1, A) \\ &+ A(J_D L_2 L_1 L_3 J_A) J_C J_B, J'_C J'_B T_{J'_C J'_B} (J_D, K_2 \Lambda_2, K_1 \Lambda_1, K_3 \Lambda_3, A) \\ &+ A(J_D L_1 L_3 L_2 J_A) J_C J_B, J'_C J'_B T_{J'_C J'_B} (J_D, K_1 \Lambda_1, K_3 \Lambda_3, K_2 \Lambda_2, A) \\ &+ A(J_D L_1 L_2 L_3 J_A) J_C J_B, J'_C J'_B T_{J'_C J'_B} (J_D, K_1 \Lambda_1, K_2 \Lambda_2, K_3 \Lambda_3, A) \} \end{aligned} \quad (125)$$

gegeben und wird im folgenden als gekoppeltes reduziertes Matrixelement bezeichnet. Durch Einsetzen der Übergangsmatrixelemente Glg.9, ausgedrückt durch die gekoppelten reduzierten Matrixelemente Glg.125, in den Verbindungskoeffizienten Glg.118 und Entwicklung der drei Summen über die Polarisationszustände nach Strahlungsparametern ergibt sich für den Verbindungskoeffizienten:

$$\begin{aligned} & C_{q_a q_a}^{k_d k_a} (J_D J'_D, A A', K_1 P_1, K_2 P_2, K_3 P_3) = 4\pi A(K_3) A(K_2) A(K_1) \\ & \times \sum_{\Lambda_3 \Lambda_2 \Lambda_1} C_{q_a \mu_3 \mu_2 \mu_1 q_a}^{k_d \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1 k_a} (J_D J'_D, \Lambda_3 \Lambda'_3, \Lambda_2 \Lambda'_2, \Lambda_1 \Lambda'_1, A A', K_3 K_2 K_1) \\ & \Lambda_3 \Lambda'_3 \Lambda'_1 \times q_{\mu_3}^{\lambda_3} (\Lambda_3 \Lambda'_3, K_3 P_3) q_{\mu_2}^{\lambda_2} (\Lambda_2 \Lambda'_2, K_2 P_2) q_{\mu_1}^{\lambda_1} (\Lambda_1 \Lambda'_1, K_1 P_1). \end{aligned} \quad (126)$$

Der Entwicklungskoeffizient für die Dreiphotonenabsorption hat eine ähnliche Form wie der Entwicklungskoeffizient für die Zweiphotonenabsorption, Glg. 83:

$$\begin{aligned}
 & C_{q_a \mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a}^{k_a \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 k_a} (D D', \Lambda_3 \Lambda_3', \Lambda_4 \Lambda_4', \Lambda_1 \Lambda_1', A A'; k_3 k_4 k_1) \\
 & = (\lambda_{k_a} + 1)^{1/2} (\lambda_{\lambda_3} + 1)^{1/2} (\lambda_{\lambda_4} + 1)^{1/2} (\lambda_{\lambda_1} + 1)^{1/2} (\lambda_{k_a} + 1)^{1/2} \\
 & \times \sum_{J_C J_B, J_C' J_B'} S_{J_C J_B} (D, k_3 \Lambda_3, k_4 \Lambda_4, k_1 \Lambda_1, A) \\
 & \quad \times S_{J_C' J_B'} (D, k_3 \Lambda_3', k_4 \Lambda_4', k_1 \Lambda_1', A')^* \\
 & \times \sum_{\substack{(-1)^{L_3 + \pi_3' + L_4' + \pi_4' + L_1' + \pi_1' + J_D' + \pi_D' + J_{A'} + \pi_{A'}} \\ \pi_0 \pi_3 \pi_4 \pi_A \times (-1)^{J_D - \pi_D + J_{D'} - \pi_{D'}} \\ \pi_{D'} \pi_3' \pi_4' \pi_{A'} \times (J_{D'} J_D k_a)(J_{A'} J_A k_a) \\ (-\pi_{D'} \pi_0 q_a)(-\pi_{A'} \pi_A q_a) \\ \times (L_3 L_3' \lambda_3)(L_4 L_4' \lambda_4)(L_1 L_1' \lambda_1) \\ \pi_3 - \pi_3' \mu_3 \pi_4 - \pi_4' \mu_4 \pi_1 - \pi_1' \mu_1 \\ \times (J_D L_3 L_4 L_1 J_A) (J_{D'} L_3' L_4' L_1' J_{A'}) \\ (-\pi_D \pi_3 \pi_4 \pi_1 \pi_A) J_C J_B (-\pi_{D'} \pi_3' \pi_4' \pi_{A'} \pi_{A'}) J_C' J_B' .}
 \end{aligned} \tag{127}$$

Die Summe über das Produkt der elf Wigner-Koeffizienten in Glg. 127 wird im Anhang A2 mit graphischen Methoden umgeformt und lässt sich als Entwicklung nach einem verallgemeinerten Wigner-Koeffizienten darstellen. Die Entwicklungskoeffizienten sind, abgesehen von einem Vorzeichen- und Gewichtsfaktor, gleich dem Produkt dreier 9j-Koeffizienten:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{k_c k_b} (-1)^{k_a - q_a} (-q_a \mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a) C_{k_c k_b}^{(k_a \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 k_a)} (\lambda_{k_c} + 1)(\lambda_{k_b} + 1) \\
 & \times (-1)^{J_D + J_{D'} + k_a + J_A + J_{A'} + k_a} \\
 & \times \left\{ \begin{matrix} J_D L_3 J_C \\ J_{D'} L_3' J_C' \\ k_a \lambda_3 k_c \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_C L_4 J_B \\ J_C' L_4' J_B' \\ k_c \lambda_4 k_b \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_B L_1 J_A \\ J_B' L_1' J_{A'} \\ k_b \lambda_1 k_a \end{matrix} \right\}
 \end{aligned} \tag{128}$$

Mit der Abkürzung

$$R(k_a \lambda_3) k_c (\lambda_4) k_b (\lambda_1 k_a) (J_D J_{D'} L_3 L_3' L_4 L_4' L_1 L_1' J_A J_{A'}) J_C J_B J_C' J_B'$$

$$\begin{aligned}
 &= R \kappa_a \lambda_3 \kappa_c (\mathcal{J}_D \mathcal{J}_{D'}, L_3 L'_3, \mathcal{J}_C \mathcal{J}_{C'}) \\
 &\times R \kappa_c \lambda_4 \kappa_b (\mathcal{J}_C \mathcal{J}_{C'}, L_2 L'_2, \mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'}) \\
 &\times R \kappa_b \lambda_1 \kappa_a (\mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'}, L_1 L'_1, \mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'})
 \end{aligned} \tag{129}$$

ergibt sich für den Entwicklungskoeffizienten, Glg.126:

$$\begin{aligned}
 &\sum_{\kappa_c \kappa_b} (-1)^{\kappa_a - q_a} (-q_a \mu_3 \mu_2 \mu_1 q_a) \kappa_c \kappa_b \\
 &\times \sum R(\kappa_a \lambda_3) \kappa_c(\lambda_4) \kappa_b(\lambda_1 \kappa_a) (\mathcal{J}_D \mathcal{J}_{D'}, L_3 L'_3, L_2 L'_2, L_1 L'_1, \mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'}) \mathcal{J}_C \mathcal{J}_B, \mathcal{J}_C \mathcal{J}_{B'} \\
 &\mathcal{J}_C \mathcal{J}_B, \mathcal{J}_C \mathcal{J}_{B'} \times S_{\mathcal{J}_C \mathcal{J}_B}(D, \kappa_3 \lambda_3, \kappa_2 \lambda_2, \kappa_1 \lambda_1, A) \\
 &\times S_{\mathcal{J}_C \mathcal{J}_{B'}}(D', \kappa_3 \lambda'_3, \kappa_2 \lambda'_2, \kappa_1 \lambda'_1, A')^* .
 \end{aligned} \tag{130}$$

Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}
 &G(\kappa_a \lambda_3) \kappa_c(\lambda_4) \kappa_b(\lambda_1 \kappa_a) (D D', \lambda_3 \lambda'_3, \lambda_2 \lambda'_2, \lambda_1 \lambda'_1, A A', \kappa_3 \kappa_2 \kappa_1) \\
 &= \sum R(\kappa_a \lambda_3) \kappa_c(\lambda_4) \kappa_b(\lambda_1 \kappa_a) (\mathcal{J}_D \mathcal{J}_{D'}, L_3 L'_3, L_2 L'_2, L_1 L'_1, \mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'}) \mathcal{J}_C \mathcal{J}_B, \mathcal{J}_C \mathcal{J}_{B'} \\
 &\mathcal{J}_C \mathcal{J}_B, \mathcal{J}_C \mathcal{J}_{B'} \times S_{\mathcal{J}_C \mathcal{J}_B}(D, \kappa_3 \lambda_3, \kappa_2 \lambda_2, \kappa_1 \lambda_1, A) \\
 &\times S_{\mathcal{J}_C \mathcal{J}_{B'}}(D', \kappa_3 \lambda'_3, \kappa_2 \lambda'_2, \kappa_1 \lambda'_1, A')^*
 \end{aligned} \tag{131}$$

$$\begin{aligned}
 &F(\kappa_a \lambda_3) \kappa_c(\lambda_4) \kappa_b(\lambda_1 \kappa_a) (D D', \lambda_3 \lambda'_3, \lambda_2 \lambda'_2, \lambda_1 \lambda'_1, A A', \hat{\kappa}_3 P_3, \hat{\kappa}_2 P_2, \hat{\kappa}_1 P_1) \\
 &= \sum (-1)^{\kappa_a - q_a} (-q_a \mu_3 \mu_2 \mu_1 q_a) \kappa_c \kappa_b \varepsilon^{\kappa_a}(D, D')^* \\
 &q_a \mu_3 \mu_2 \mu_1 q_a \\
 &\times q_{\mu_3}^{\lambda_3}(\lambda_3 \lambda'_3; \hat{\kappa}_3 P_3) q_{\mu_2}^{\lambda_2}(\lambda_2 \lambda'_2; \hat{\kappa}_2 P_2) q_{\mu_1}^{\lambda_1}(\lambda_1 \lambda'_1; \hat{\kappa}_1 P_1) q_{q_a}^{\kappa_a}(A, A')
 \end{aligned} \tag{132}$$

ergibt sich zusammenfassend folgende Darstellung des Absorptionsquerschnitts Glg.114:

$$\begin{aligned}
 &\sigma(A(\kappa_1 P_1) (K_0 P_0) (K_3 P_3) \rightarrow a) = 4\pi A(\kappa_3) A(\kappa_2) A(\kappa_1) \\
 &\times \sum \sum \sum \sum \sum \sum \sum \\
 &D D', \lambda_3 \lambda'_3, \lambda_2 \lambda'_2, \lambda_1 \lambda'_1, A A', \kappa_a \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1 \kappa_a \kappa_c \kappa_b \\
 &G(\kappa_a \lambda_3) \kappa_c(\lambda_4) \kappa_b(\lambda_1 \kappa_a) (D D', \lambda_3 \lambda'_3, \lambda_2 \lambda'_2, \lambda_1 \lambda'_1, A A', \kappa_3 \kappa_2 \kappa_1) \\
 &\times F(\kappa_a \lambda_3) \kappa_c(\lambda_4) \kappa_b(\lambda_1 \kappa_a) (D D', \lambda_3 \lambda'_3, \lambda_2 \lambda'_2, \lambda_1 \lambda'_1, A A', \hat{\kappa}_3 P_3, \hat{\kappa}_2 P_2, \hat{\kappa}_1 P_1) .
 \end{aligned} \tag{133}$$

Die Ausdrücke Glg.131 und 132 sind drehinvariante Größen, die den Winkelkorrelationskoeffizienten und -funktionen für die Ein- und Zweiphotonenabsorption, Glg.54, 55, 87 und 88, entsprechen und ebenso bezeichnet werden. Die Symmetrie der Korrelationskoeffizienten und -funktionen bei Vertauschung der Quantenzahlen und Komplexkonjugation ist analog zur Symmetrie der Korrelationskoeffizienten und -funktionen für die Ein- und Zweiphotonenabsorption und lässt sich wie im Abschnitt 3.3.1 und 2 herleiten.

Der allgemeine Streuquerschnitt der Hyperrayleigh- und Hyperramanstreuung ist durch

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega_3} (a(k_1, p_1)(k_2, p_2) \rightarrow a(k_3, q_3)) = 4\pi \frac{Q(k_3)}{\Phi_1 \Phi_2} \sum_{DD'} \sum_{AA'} \quad (134)$$

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_{D'} \text{Tr}_{K_3} \{ E(D', D) \otimes E(\hat{K}_3, Q_3) (D K_3 | T | A K_1 K_2) Q(A, A') \\ & \otimes Q(\hat{K}_1, P_1) \otimes Q(\hat{K}_2, P_2) (A' K_1 K_2 | T | D' K_3) \} \\ & = \sum_{DD'} \text{Tr}_{D'} \text{Tr}_{K_3} \{ E(D', D) \otimes E(\hat{K}_3, Q_3) \frac{\partial}{\partial \Omega_3} \tilde{\gamma}(D K_3, D' K_3) \} \end{aligned} \quad (135)$$

gegeben, wobei in Glg.135 die Definition

$$\frac{\partial}{\partial \Omega_3} \tilde{\gamma}(D K_3, D' K_3) = 4\pi \frac{Q(k_3)}{\Phi_1 \Phi_2} \sum_{AA'} (D K_3 | T | A K_1 K_2) \quad (136)$$

$$\times Q(A, A') \otimes Q(\hat{K}_1, P_1) \otimes Q(\hat{K}_2, P_2) (A' K_1 K_2 | T^* | D K_3)$$

der Untermatrizen der nichtnormierten Dichtematrix des Endzustands verwendet wurde. Wie bei der Dreiphotonenabsorption lässt sich der Streuquerschnitt Glg.135 in eine Multipolreihe entwickeln. Dabei tritt neben den beiden Dichtetensoren für die Primärstrahlen mit den Wellenvektoren $\underline{k}_1$ und $\underline{k}_2$ und den Polarisationen $\underline{p}_1$ und $\underline{p}_2$ ein Effizienztensor für den Streustrahl mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ und Polarisation $\underline{q}_3$ auf,

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega_3} (a(k_1, p_1)(k_2, p_2) \rightarrow a(k_3, q_3)) = 4\pi E(k_3) A(k_2) A(k_1) \quad (137)$$

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{DD'} \sum_{\lambda_3 \lambda'_3} \sum_{\lambda_4 \lambda'_4} \sum_{\lambda_1 \lambda'_1} \sum_{AA'} \sum_{K\alpha \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 K\alpha K_C K_6} \\
 & G(K\alpha \lambda_3) K_C(\lambda_4) K_6(\lambda_1 K\alpha) (DD', \lambda_3 \lambda'_3, \lambda_4 \lambda'_4, \lambda_1 \lambda'_1, AA', K_3 K_2 K_1) \\
 & \times F(K\alpha \lambda_3) K_C(\lambda_4) K_6(\lambda_1 K\alpha) (DD', \lambda_3 \lambda'_3, \lambda_4 \lambda'_4, \lambda_1 \lambda'_1, AA', \hat{K}_3 Q_3, \hat{K}_4 P_4, \hat{K}_1 P_1).
 \end{aligned}$$

Die Korrelationsfunktion in Glg.137 ist durch

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a} (-1)^{K\alpha - q_a + \lambda_3 - \mu_3} (-1)^{K\alpha \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 K\alpha} \begin{pmatrix} K\alpha & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 & K\alpha \\ -q_a & -\mu_3 & \mu_4 & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} K_C K_6 \epsilon^{K\alpha}(D, D')^* \quad (138) \\
 & \times \epsilon^{\lambda_3}(\lambda_3 \lambda'_3; \hat{K}_3 Q_3)^* \epsilon^{\lambda_4}(\lambda_4 \lambda'_4; \hat{K}_4 P_4) \epsilon^{\lambda_1}(\lambda_1 \lambda'_1; \hat{K}_1 P_1) \epsilon^{K\alpha}(A, A')
 \end{aligned}$$

gegeben und der Korrelationskoeffizient durch Glg.131. Die gekoppelten reduzierten Matrixelemente sind wie in Glg.125 als Linearkombination der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente für die Hyperrayleigh- und Hyperramanstreuung definiert. Sie unterscheiden sich nach Glg.2.92 nur durch die Energienenner von denen für die Dreiphotonenabsorption. Der Unterschied zwischen dem Hyperramanstreuquerschnitt Glg.137 und dem Dreiphotonenabsorptionsquerschnitt Glg.133 besteht in den Vorfaktoren $E(k_3)A(k_2)A(k_1)$ und $A(k_3)A(k_2)A(k_1)$, in den Energienennern der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente, im Vorzeichenfaktor, in den Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen des verallgemeinerten Wignerkoeffizienten sowie im Auftreten eines Effizienztensors anstelle eines Dichtetensors der Strahlung in den Korrelationsfunktionen Glg.138 bzw. 132. Der Vorzeichenfaktor und die Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen folgen wie bei den Korrelationsfunktionen für die Einphotonenabsorption und -emission aus der Symmetrie der Multipoloperatoren bei hermitescher Konjugation. Die Summe über das Produkt der elf Wignerkoeffizienten in der Glg.127 entsprechenden Darstellung des Entwicklungskoeffizienten für die Hyperrayleigh- und Hyperramanstreuung unterscheidet sich von der Summe in Glg.127 durch den zusätzlichen Vorzeichenfaktor

$$(-1)^{L_2 + M_2 - 1 + L'_2 - M'_2 - 1}$$

sowie die Umkehrung der Vorzeichen von M_2 und M'_2 in den beiden verallgemeinerten Wignerkoeffizienten. Diese Summe kann wie die Summe in Glg.127 nach dem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten Glg.138 entwickelt werden.

3.3.4 N - Photonenübergänge

Der allgemeine Absorptionsquerschnitt für die Absorption von N Photonen aus N Strahlen mit den Wellenvektoren $\underline{k}_1 \dots \underline{k}_N$ und den Polarisationen $\underline{p}_1 \dots \underline{p}_N$ beim Übergang aus einer Gruppe entarteter Niveaus $a_0 = \{A_0, A_0', \dots\}$ in eine Gruppe entarteter Niveaus $a_N = \{A_N, A_N', \dots\}$ ist analog zum Ein-, Zwei- und Dreiphotonenabsorptionsquerschnitt durch

$$\sigma(a_0(\underline{k}_1, \underline{p}_1) \dots (\underline{k}_N, \underline{p}_N) \rightarrow a_N) = (4\pi / \Phi_1 \dots \Phi_N) \sum_{A_N A_N'} \sum_{A_0 A_0'} \quad (139)$$

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_{A_N'} \{ E(A_N', A_N) (A_N | T | A_0 \underline{k}_1 \dots \underline{k}_N) Q(A_0, A_0') \\ & \otimes Q(\hat{\underline{K}}_1, \underline{p}_1) \otimes \dots \otimes Q(\hat{\underline{K}}_N, \underline{p}_N) (A_0' \underline{k}_1 \dots \underline{k}_N | T^* | A_N') \} \\ & = \sum_{A_N A_N'} \text{Tr}_{A_N'} \{ E(A_N', A_N) \tilde{Q}(A_N, A_N') \} \end{aligned} \quad (140)$$

gegeben, wobei in Glg.140 die Definition

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(A_N, A_N') &= (4\pi / \Phi_1 \dots \Phi_N) \sum_{A_0 A_0'} (A_N | T | A_0 \underline{k}_1 \dots \underline{k}_N) \\ & \times Q(A_0, A_0') \otimes Q(\hat{\underline{K}}_1, \underline{p}_1) \otimes \dots \otimes Q(\hat{\underline{K}}_N, \underline{p}_N) (A_0' \underline{k}_1 \dots \underline{k}_N | T^* | A_0') \end{aligned} \quad (141)$$

für die Untermatrizen der Dichtematrix des Endzustands verwendet wurde. Bei der Entwicklung der Untermatrizen der Dichtematrix des atomaren Anfangszustands und der Effizienzmatrix des atomaren Endzustands nach Dichte- und Effizienztenoren ergibt sich die Darstellung des Absorptionsquerschnitts Glg.139 durch Verbindungskoeffizienten:

$$\begin{aligned} \sigma(a_0(\underline{k}_1, \underline{p}_1) \dots (\underline{k}_N, \underline{p}_N) \rightarrow a_N) &= \sum_{A_N A_N'} \sum_{A_0 A_0'} \sum_{k_{A_N}} \sum_{k_{A_0}} \\ & C_{q_{A_N}}^{k_{A_N}} (A_N, A_N')^* C_{q_{A_N} q_{A_0}}^{k_{A_N} k_{A_0}} (A_N A_N', A_0 A_0'; \underline{k}_1, \underline{p}_1 \dots \underline{k}_N, \underline{p}_N) \\ & \times Q_{q_{A_0}}^{k_{A_0}} (A_0, A_0'). \end{aligned} \quad (142)$$

Der Verbindungskoeffizient in Glg.142 ist durch

$$\begin{aligned} C_{q_{A_N} q_{A_0}}^{k_{A_N} k_{A_0}} (A_N A_N', A_0 A_0'; \underline{k}_1, \underline{p}_1 \dots \underline{k}_N, \underline{p}_N) &= (4\pi / \Phi_1 \dots \Phi_N) \\ & \text{Tr}_{A_N'} \{ U_{q_{A_N}}^{k_{A_N}} (J_{A_N}', J_{A_N}) (A_N | T | A_0 \underline{k}_1 \dots \underline{k}_N) U_{q_{A_0}}^{k_{A_0}} (J_{A_0}', J_{A_0}) \\ & \otimes Q(\hat{\underline{K}}_1, \underline{p}_1) \otimes \dots \otimes Q(\hat{\underline{K}}_N, \underline{p}_N) (A_0' \underline{k}_1 \dots \underline{k}_N | T^* | A_0') \} \end{aligned} \quad (143)$$

gegeben. Die Übergangsmatrixelemente in Glg.143 bestehen aus $N!$ Beiträgen:

$$\begin{aligned} \langle A_N | T | A_0 k_1 \epsilon_1 \dots k_N \epsilon_N \rangle &= (\sqrt{\pi} e / m)^N L^{-3N/2} (k_1 \dots k_N)^{1/2} \quad (144) \\ &\times \sum_{p=1}^{N!} \sum_{A_1 \dots A_{N-1}} \langle A_N | V_{\mathbf{K}} \epsilon_{p(N)} | A_{N-1} \rangle \\ &\times (g_{N-1}^p(k_1 \dots k_N) - E_{A_{N-1}, A_0})^{-1} \langle A_{N-1} | V_{\mathbf{K}} \epsilon_{p(N-1)} | A_{N-2} \rangle \\ &\vdots \\ &\times (g_1^p(k_1 \dots k_N) - E_{A_1, A_0})^{-1} \langle A_1 | V_{\mathbf{K}} \epsilon_{p(1)} | A_0 \rangle. \end{aligned}$$

Mit p werden die $N!$ Permutationen von N Ziffern bezeichnet. Die Energienenner zum ν -ten Zwischenzustand haben die Form

$$g_\nu^p(k_1 \dots k_N) - E_{A_\nu, A_0} \quad \text{bzw.} \quad g_\nu^p(k_1 \dots k_N) - E_{A_\nu, A_0} + i \Gamma_{A_\nu}. \quad (145)$$

$g_\nu^p(k_1, \dots, k_N)$ ist eine Linearkombination von $k_1 \dots k_N$, die von der Permutation p und der Position ν im Produkt der Wechselwirkungsmatrixelemente abhängt und anhand der allgemeinen Formel Glg.2.86 für das Übergangsmatrixelement bestimmt werden kann. Die Übergangsmatrixelemente Glg.144 werden wie im Abschnitt 3.1 durch Einsetzen der Multipolentwicklung der Wechselwirkungsmatrixelemente in eine Multipolreihe entwickelt:

$$\begin{aligned} \langle A_N | T | A_0 k_1 \epsilon_1 \dots k_N \epsilon_N \rangle &= (\sqrt{\pi} e / m)^N L^{-3N/2} (k_1 \dots k_N)^{-1/2} \quad (146) \\ &\times \sum_{\substack{\Lambda_1 \dots \Lambda_N \\ \Lambda'_1 \dots \Lambda'_N}} (\sqrt{L_1+1})^{L_1} D_{\Lambda_1 \epsilon_1}^{L_1}(\hat{\mathbf{K}}_1) \epsilon_1^{\Lambda_1(\pi_1)} \dots (\sqrt{L_N+1})^{L_N} D_{\Lambda_N \epsilon_N}^{L_N}(\hat{\mathbf{K}}_N) \epsilon_N^{\Lambda_N(\pi_N)} \\ &\times \sum_{A_1 \dots A_{N-1}} (-1)^{\sum_{i=1}^{N-1} \Lambda_i} J_{A_N}^{-\Lambda_N} \sum_{p=1}^{N!} (J_{A_N} L_{p(N)} \dots L_{p(1)} J_{A_0}) \\ &\quad (-\Lambda_N \Lambda_{p(N)} \dots \Lambda_{p(1)} \Lambda_0) J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1} \\ &\quad \times J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1} (A_N, k_{p(N)} \Lambda_{p(N)} \dots k_{p(1)} \Lambda_{p(1)}, A_0) \end{aligned}$$

Die verallgemeinerten Wignerkoeffizienten sind durch

$$\begin{aligned} & (J_{A_N} L_{p(N)} \dots L_{p(1)} J_{A_0}) \\ & (-\Lambda_N \Lambda_{p(N)} \dots \Lambda_{p(1)} \Lambda_0) J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1} \end{aligned}$$

$$= \sum_{\pi_{A_{N-1}} \dots \pi_{A_1}} (-1)^{\sum_{i=1}^{N-1} \pi_i} J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1} \quad (147)$$

$$\times \begin{pmatrix} J_{A_N} & L_{p(N)} & J_{A_{N-1}} \\ -\pi_{A_N} & \pi_{p(N)} & \pi_{A_{N-1}} \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} J_{A_1} & L_{p(1)} & J_{A_0} \\ -\pi_{A_1} & \pi_{p(1)} & \pi_{A_0} \end{pmatrix}$$

definiert und die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente durch

$$T J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1} (A_N, k_{p(N)} \wedge p(N), \dots, k_{p(1)} \wedge p(1), A_0) \quad (148)$$

$$= \sum_{E_{A_{N-1}} \dots E_{A_1}} (A_N \| V_{k_{p(N)} \wedge p(N)} \| A_{N-1})$$

$$\times (g_{A_{N-1}}^p(k_1, \dots, k_N) - E_{A_{N-1}, A_0})^{-1} (A_{N-1} \| V_{k_{p(N-1)} \wedge p(N-1)} \| A_{N-2})$$

$$\vdots$$

$$\times (g_{A_1}^p(k_1, \dots, k_N) - E_{A_1, A_0})^{-1} (A_1 \| V_{k_{p(1)} \wedge p(1)} \| A_0).$$

Wie in den Abschnitten 3.3.2 und 3.3.3 ist es zweckmässig, die $N!$ Summen über die Produkte von verallgemeinerten Wignerkoeffizienten und zusammengesetzten reduzierten Matrixelementen im Ausdruck Glg.144 für das Übergangsmatrixelement durch eine einzige Summe zu ersetzen, die sich durch Bildung geeigneter Linearkombinationen der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente konstruieren lässt. Die $N!-1$ verallgemeinerten Wignerkoeffizienten, die den Permutationen der Standardreihenfolge $(N, N-1, \dots, 2, 1)$ entsprechen, werden nach dem ersten entwickelt (Yutsis, Levinson und Vanagas 1962):

$$\begin{pmatrix} J_{A_N} & L_{p(N)} & \dots & L_{p(1)} & J_{A_0} \\ -\pi_{A_N} & \pi_{p(N)} & \dots & \pi_{p(1)} & \pi_{A_0} \end{pmatrix} J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1} \quad (149)$$

$$= \sum_{J'_{A_{N-1}} \dots J'_{A_1}} \begin{pmatrix} J_{A_N} & L_N & \dots & L_1 & J_{A_0} \\ -\pi_{A_N} & \pi_N & \dots & \pi_1 & \pi_{A_0} \end{pmatrix} J'_{A_{N-1}} \dots J'_{A_0}$$

$$\times A(J_{A_N} L_{p(N)} \dots L_{p(1)} J_{A_0}) J'_{A_{N-1}} \dots J'_{A_1} J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1}.$$

Die allgemeine Form der Umkopplungskoeffizienten in Glg.149 ist im Anhang A3 angegeben und wird dort für $N=2$ und 3 explizit berechnet. Die

Umkopplungskoeffizienten lassen sich durch 3Nj-Koeffizienten bzw. Produkte von 3nj-Koeffizienten mit $n < N$ ausdrücken. Bei Zwei-, Drei- bzw. Vierphotonenübergängen sind daher ein 6j-, fünf 9j- bzw. dreiundzwanzig 12j-Koeffizienten zu berechnen, die teilweise in 3nj-Koeffizienten niedrigerer Ordnung faktorisieren. Durch Einsetzen von Glg.149 in 146 ergibt sich für die Summe über die Zwischendrehimpulse

$$\sum_{J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1}} (J_{AN} L_N \dots L_1 J_{A_0}) J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1} \quad (150)$$

$$\times S_{J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1}} (A_N, K_N \Lambda_N, \dots, K_1 \Lambda_1, A_0),$$

wobei durch

$$S_{J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1}} (A_N, K_N \Lambda_N, \dots, K_1 \Lambda_1, A_0) \quad (151)$$

$$= T_{J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1}} (A_N, K_N \Lambda_N, \dots, K_1 \Lambda_1, A_0)$$

$$+ \sum_{p=2}^N A_{J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1}, J'_{A_{N-1}} \dots J'_{A_1}} (J_{AN}, L_{p(N)} \dots L_{p(1)} J_{A_0})$$

$$\times T_{J'_{A_{N-1}} \dots J'_{A_1}} (A_N, K_{p(N)} \Lambda_{p(N)}, \dots, K_{p(1)} \Lambda_{p(1)}, A_0)$$

die gekoppelten reduzierten Matrixelemente definiert werden. Nach Einsetzen der Übergangsmatrixelemente Glg.144, ausgedrückt durch die gekoppelten reduzierten Matrixelemente Glg.151, in den Verbindungskoeffizienten Glg.143 und der Entwicklung Glg.30 der N Summen über die Polarisationszustände nach Strahlungsparametern folgt

$$C_{q_{AN} q_{A_0}}^{k_{AN} k_{A_0}} (A_N A'_N, A_0 A'_0; k_1 p_1 \dots k_N p_N) = 2\pi A(k_N) \dots A(k_1) \quad (152)$$

$$\times \sum_{\Lambda'_1 \lambda_1 \mu_1 \Lambda_N \Lambda'_N \lambda_N \mu_N} C_{q_{AN} \mu_N \dots \mu_1 q_{A_0}}^{k_{AN} \lambda_N \dots \lambda_1 k_{A_0}} (A_N A'_N, \Lambda_N \Lambda'_N, \dots, \Lambda_1 \Lambda'_1, A_0 A'_0; k_N, \dots, k_1)$$

$$\times Q_{\mu_N}^{\lambda_N} (\Lambda_N \Lambda'_N, \vec{k}_N p_N) \dots Q_{\mu_1}^{\lambda_1} (\Lambda_1 \Lambda'_1, \vec{k}_1 p_1).$$

Die Entwicklungskoeffizienten in Glg.152 sind durch

$$C_{q_{AN} \mu_N \dots \mu_1 q_{A_0}}^{k_{AN} \lambda_N \dots \lambda_1 k_{A_0}} (A_N A'_N, \Lambda_N \Lambda'_N, \dots, \Lambda_1 \Lambda'_1, A_0 A'_0; k_N, \dots, k_1) \quad (153)$$

$$\begin{aligned}
 &= 2\pi A(K_N) \dots A(K_1) (\lambda_{K_N} + 1)^{1/2} (\lambda_N + 1)^{1/2} \dots (\lambda_1 + 1)^{1/2} (\lambda_{K_0} + 1)^{1/2} \\
 &\times \sum_{J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1}} S_{J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1}} (A_N, K_N \wedge N_1, \dots, K_1 \wedge_1, A_0) \\
 &J_{A'_{N-1}} \dots J_{A'_1} \times S_{J_{A'_{N-1}} \dots J_{A'_1}} (A'_N, K_N \wedge'_N, \dots, K_1 \wedge'_1, A'_0)^* \\
 &\times \sum_{\substack{\mu_{A_N} \mu_{N_1} \dots \mu_1 \mu_{A_0} \\ \mu_{A'_N} \mu_{N'_1} \dots \mu'_1 \mu_{A'_0}}} (-1)^{J_{A_N} - \mu_{A_N} + J_{A'_N} - \mu_{A'_N} + L'_N + \mu'_N + \dots L'_1 + \mu'_1} \\
 &\times (-1)^{J_{A'_N} + \mu_{A'_N} + J_{A_0} + \mu_{A_0}} \\
 &\times \left(\frac{J_{A'_N} J_{A_N} K_{A_N}}{-\mu_{A'_N} \mu_{A_N} q_{A_N}} \right) \left(\frac{J_{A'_0} J_{A_0} K_{A_0}}{-\mu_{A'_0} \mu_{A_0} q_{A_0}} \right) \\
 &\times \left(\frac{L_N L'_N \lambda_N}{\mu_N - \mu'_N \mu_N} \right) \dots \left(\frac{L_1 L'_1 \lambda_1}{\mu_1 - \mu'_1 \mu_1} \right) \\
 &\times \left(\frac{J_{A_N} L_N \dots L_1 J_{A_0}}{\mu_{A_N} \mu_N \dots \mu_1 \mu_{A_0}} \right) \left(\frac{J_{A'_N} L'_N \dots L'_1 J_{A'_0}}{-\mu_{A'_N} \mu'_N \dots \mu'_1 \mu_{A'_0}} \right) J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1} \\
 &J_{A'_{N-1}} \dots J_{A'_1}
 \end{aligned}$$

gegeben. Die Summe über das Produkt der $3N+2$ Wignerkoeffizienten lässt sich als Entwicklung nach einem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten Glg. A2.49 darstellen. Die Koeffizienten, Glg. A2.50, sind, abgesehen von einem Vorzeichen- und Gewichtungsfaktor, gleich dem Produkt von N $9j$ -Koeffizienten. Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}
 &R(K_N \lambda_N) K_{A_{N-1}} \dots K_{A_1} (\lambda_1 K_{A_0}) (J_{A_N} J_{A'_N}, L_N L'_N, \dots, L_1 L'_1, J_{A_0} J_{A'_0}) J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1}, \\
 &= R(K_N \lambda_N K_{A_{N-1}} (J_{A_N} J_{A'_N}, L_N L'_N, J_{A_{N-1}} J_{A'_{N-1}}) \dots J_{A'_1} J_{A'_1} \\
 &\vdots \\
 &\times R(K_{A_1} \lambda_1 K_{A_0} (J_{A_1} J_{A'_1}, L_1 L'_1, J_{A_0} J_{A'_0})) ,
 \end{aligned} \tag{154}$$

$$\begin{aligned}
 &G(K_N \lambda_N) K_{A_{N-1}} \dots K_{A_1} (\lambda_1 K_{A_0}) (A_N A'_N, \wedge_N \wedge'_N, \dots, \wedge_1 \wedge'_1, A_0 A'_0, K_N, \dots, K_1) \\
 &= \sum_{\substack{J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1} \\ J_{A'_{N-1}} \dots J_{A'_1}}} R(K_N \lambda_N) K_{A_{N-1}} \dots K_{A_1} (\lambda_1 K_{A_0}) (J_{A_N} J_{A'_N}, L_N L'_N, \dots, L_1 L'_1, J_{A_0} J_{A'_0}) \\
 &\times S_{J_{A_{N-1}} \dots J_{A_1}} (A_N, K_N \wedge_N, \dots, K_1 \wedge_1, A_0) \\
 &\times S_{J_{A'_{N-1}} \dots J_{A'_1}} (A'_N, K_N \wedge'_N, \dots, K_1 \wedge'_1, A'_0)^*
 \end{aligned} \tag{155}$$

und

$$\begin{aligned}
 & F(k_N \lambda_N) k_{N-1} \dots k_1 (\lambda_1 k_{a0}) (A_N A'_N, \lambda_N \lambda'_N, \dots, \lambda_1 \lambda'_1, A_0 A'_0; \underline{k}_N \underline{P}_N \dots \underline{k}_1 \underline{P}_1) \\
 & = \sum_{q_N \lambda_N \dots \lambda_1 q_{a0}} (-1)^{k_N - q_N} q_N (k_N \lambda_N \dots \lambda_1 k_{a0}) (-q_N \mu_N \dots \mu_1 q_{a0}) k_{N-1} \dots k_1 q_N \varepsilon^{k_N} (A_N A'_N)^* \\
 & \quad \times q_{\mu_N}^{\lambda_N} (\lambda_N \lambda'_N; \hat{k}_N \underline{P}_N) \dots q_{\mu_1}^{\lambda_1} (\lambda_1 \lambda'_1; \hat{k}_1 \underline{P}_1) q_{q_{a0}}^{k_{a0}} (A_0 A'_0)
 \end{aligned} \quad (156)$$

ergibt sich zusammenfassend folgende Darstellung für den Absorptionsquerschnitt Glg.139:

$$\begin{aligned}
 & \sigma(a_0(\underline{k}_1 \underline{P}_1) \dots (\underline{k}_N \underline{P}_N) \rightarrow a_N) = 2\pi A(k_1) \dots A(k_N) \sum_{A_N A'_N} \sum_{\lambda_N \lambda'_N} \dots \sum_{\lambda_1 \lambda'_1} \sum_{A_0 A'_0} \\
 & G(k_N \lambda_N) k_{N-1} \dots k_1 (\lambda_1 k_{a0}) (A_N A'_N, \lambda_N \lambda'_N, \dots, \lambda_1 \lambda'_1, A_0 A'_0; \underline{k}_N \dots \underline{k}_1) \\
 & \times F(k_N \lambda_N) k_{N-1} \dots k_1 (\lambda_1 k_{a0}) (A_N A'_N, \lambda_N \lambda'_N, \dots, \lambda_1 \lambda'_1, A_0 A'_0; \underline{k}_N \underline{P}_N \dots \underline{k}_1 \underline{P}_1).
 \end{aligned} \quad (157)$$

Durch die Ausdrücke Glg.155 und 156 werden die Korrelationskoeffizienten und -funktionen für die N-Photonenabsorption definiert. Ihre Symmetrie bei Vertauschung der Quantenzahlen ist wie bei der Ein- und Zweiphotonenabsorption und wird wie in den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.2 hergeleitet.

Der allgemeine Streuquerschnitt für die Streuung von N-n Photonen mit Wellenvektoren $\underline{k}_{n+1} \dots \underline{k}_N$ und Polarisation $\underline{Q}_{n+1} \dots \underline{Q}_N$ aus n Strahlen mit Wellenvektoren $\underline{k}_1 \dots \underline{k}_n$ und Polarisationen $\underline{P}_1 \dots \underline{P}_n$ beim Übergang aus einer Gruppe entarteter Niveaus $a_0 = \{A_0, A'_0, \dots\}$ in eine Gruppe entarteter Niveaus $a_N = \{A_N, A'_N, \dots\}$ ist durch

$$\frac{d^{N-n} \sigma}{d\Omega_{n+1} \dots d\Omega_N} (a_0(\underline{k}_1 \underline{P}_1) \dots (\underline{k}_N \underline{P}_N) \rightarrow a_N(\underline{k}_{n+1} \underline{P}_{n+1}) \dots (\underline{k}_N \underline{P}_N)) \quad (158)$$

$$\begin{aligned}
 & = 2\pi \frac{q(k_{n+1}) \dots q(k_N)}{\Phi_1 \dots \Phi_N} \sum_{A_N A'_N} \sum_{A_0 A'_0} \text{Tr}_{A'_N} \text{Tr}_{\underline{k}_{n+1}} \dots \text{Tr}_{\underline{k}_N} \{ \varepsilon(A_N A'_N) \\
 & \otimes \varepsilon(\hat{k}_{n+1} \underline{Q}_{n+1}) \otimes \dots \otimes \varepsilon(\hat{k}_N \underline{Q}_N) (A_N \underline{k}_{n+1} \dots \underline{k}_N | T | A_0 \underline{k}_1 \dots \underline{k}_n) q(A_0 A'_0) \\
 & \otimes q(\hat{k}_1 \underline{P}_1) \otimes \dots \otimes q(\hat{k}_n \underline{P}_n) (A'_0 \underline{k}_1 \dots \underline{k}_n | T^* | A'_N \underline{k}_{n+1} \dots \underline{k}_N) \}
 \end{aligned}$$

gegeben und lässt sich wie beim N-Photonenabsorptionsquerschnitt in eine Multipolreihe entwickeln. Dabei treten neben den n Dichtensoren für die n Primärstrahlen N-n Effizienztensoren für die N-n Streustrahlen auf:

$$\frac{d^{N-n} \sigma}{d\Omega_{n+1} \dots d\Omega_N} (a_0(\underline{k}_1 \underline{P}_1) \dots (\underline{k}_N \underline{P}_N) \rightarrow a_N(\underline{k}_{n+1} \underline{Q}_{n+1}) \dots (\underline{k}_N \underline{Q}_N)) \quad (159)$$

$$= 2\pi E(k_N) \dots E(k_{n+1}) \dots A(k_n) \dots A(k_1) \sum_{A_N A'_N} \sum_{\Lambda_N \Lambda'_N} \dots \sum_{\Lambda_1 \Lambda'_1} \sum_{A_0 A'_0} \sum_{k_N \lambda_N \dots \lambda_1 k_0} \\ \times \sum_{k_{a_{N-1}} \dots k_{a_1}} G(k_{a_N} \lambda_N) k_{a_{N-1}} \dots k_{a_1} (\lambda_1 k_{a_0}) (A_N A'_N, \Lambda_N \Lambda'_N \dots \Lambda_1 \Lambda'_1, A_0 A'_0; k_N \dots k_1) \\ \times F(k_{a_N} \lambda_N) k_{a_{N-1}} \dots k_{a_1} (\lambda_1 k_{a_0}) (A_N A'_N, \Lambda_N \Lambda'_N \dots \Lambda_1 \Lambda'_1, A_0 A'_0; \hat{k}_N Q_N \dots \\ \hat{k}_{n+1} Q_{n+1}, \hat{k}_n P_n \dots \hat{k}_1 P_1).$$

Die Korrelationsfunktionen in Glg.159 sind durch

$$\sum_{q_{a_N} \mu_N \dots \mu_1 q_{a_0}} (-1)^{k_{a_N} - q_{a_N} + \lambda_N - \mu_N + \dots \lambda_{n+1} - \mu_{n+1}} \quad (160) \\ \times (k_{a_N} \lambda_N \dots \lambda_{n+1} \lambda_n \dots \lambda_1 k_{a_0})_{-q_{a_N} - \mu_N \dots - \mu_{n+1} \mu_n \dots \mu_1 q_{a_0}} k_{a_{N-1}} \dots k_{a_0} \\ \times e^{k_{a_N} (A_N A'_N)} e^{\lambda_N (\Lambda_N \Lambda'_N, \hat{k}_N Q_N \dots \lambda_{n+1} (\Lambda_{n+1} \Lambda'_{n+1}, \hat{k}_{n+1} Q_{n+1})} \\ \times e^{\lambda_n (\Lambda_n \Lambda'_n, \hat{k}_n P_n) \dots e^{\lambda_1 (\Lambda_1 \Lambda'_1, \hat{k}_1 P_1)} q_{q_{a_0}} (A_0 A'_0)$$

gegeben und die Korrelationskoeffizienten durch Glg.155. Die gekoppelten reduzierten Matrixelemente sind dabei als Linearkombinationen der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente für die N-n Photonenstreuung definiert und unterscheiden sich nur in den Energienennern von denen für die N-Photonenabsorption. Der Unterschied zwischen dem N-n Photonenstreuquerschnitt Glg.159 und dem N-Photonenabsorptionsquerschnitt Glg.157 besteht in den Vorfaktoren $E(k_N) \dots E(k_{n+1}) A(k_N) \dots A(k_1)$ und $A(k_N) \dots A(k_1)$, in den Energienennern der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente, im Vorzeichenfaktor und den Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen der verallgemeinerten Wignerkoefizienten sowie im Auftreten von N-n Effizienztensoren anstelle von Dichtetensoren in Glg.160 bzw. 156. Der Vorzeichenfaktor und die Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen folgen aus der Symmetrie der Multipoloperatoren bei hermitescher Konjugation. Die Summe über das Produkt der $3N+2$ Wignerkoefizienten in dem Glg.153 entsprechenden Ausdruck für die N-n Photonenstreuung enthält den zusätzlichen Vorzeichenfaktor

$$(-1)^{L_N + M_N - 1 + \dots L_{N-n} + M_{N-n} - 1 + L'_N + M'_N - 1 + L'_{N-n} + M'_{N-n} - 1} \quad (161)$$

und umgekehrte Vorzeichen von M_{n+1} und $M'_{n+1} \dots M_N$ und M'_N in den verallgemeinerten Wignerkoeffizienten. Diese Summe kann ebenso nach dem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten in Glg.160 entwickelt werden.

3.4 Korrelationskoeffizienten in der E1-Näherung

Die allgemeinen Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten sind nach Abschnitt 3.3 Linearformen in den Korrelationsfunktionen. Die Koeffizienten der Linearform sind die Korrelationskoeffizienten, die unabhängig von der Richtung und Polarisation der am Multiphotonenübergang beteiligten Photonen und der Präparation und Detektion der atomaren Anfangs- und Endzustände sind. Die Korrelationskoeffizienten sind drehinvariante Größen, charakterisieren einen Multiphotonenübergang in Abhängigkeit von der Frequenz der beteiligten Photonen und können durch Messung der Winkelabhängigkeit von Querschnitten und Übergangswahrscheinlichkeiten experimentell bestimmt werden, wie im vierten Kapitel gezeigt wird.

Die Anzahl der nicht notwendigerweise verschwindenden Korrelationskoeffizienten für bestimmte Drehimpulse von Anfangs- und Endniveau sowie bestimmte Strahlungsdrehimpulse ergibt sich aus Dreiecksregeln für die Drehimpulsparameter und die Tensorränge der atomaren Dichte- und Effizienztensoren sowie der Strahlungsparameter. Diese Dreiecksregeln folgen aus der expliziten Form der Korrelationskoeffizienten als Bilinearformen in den gekoppelten reduzierten Matrixelementen, also aus den Auswahlregeln für die Matrixelemente der Bilinearform.

Aus der Definition der Korrelationskoeffizienten folgt weiter, dass der Satz der für bestimmte Atom- und Strahlungsdrehimpulse erlaubten Korrelationskoeffizienten durch lineare Funktionen eines kleineren Satzes atomarer Parameter dargestellt werden kann. Diese atomaren Parameter sind die Betragsquadrate und die Real- und Imaginärteile der Kreuzprodukte der gekoppelten reduzierten Matrixelemente. Diese können durch Lösung linearer Gleichungssysteme bestimmt werden, sofern eine entsprechende Anzahl linear unabhängiger Korrelationskoeffizienten experimentell bestimmt wird.

Umgekehrt können die durch Winkelkorrelationsmessungen bestimmten atomaren Parameter verwendet werden, um die Korrelationskoeffizienten beliebiger Multiphotonenprozesse, an denen der betreffende Übergang beteiligt ist, zu berechnen. Das ist von praktischem Interesse, wenn die Orientierung eines atomaren Anfangszustands durch Winkelkorrelationsmessungen bestimmt werden soll.

Die allgemeinen Eigenschaften der Korrelationskoeffizienten folgen direkt aus den im Abschnitt 3.3 angegebenen Formeln. Im folgenden werden einige bei atomspektroskopischen Fragestellungen wesentliche Spezialfälle davon genauer ausgeführt. Anstelle der allgemeinen Korrelationskoeffizienten, die Übergänge zwischen Gruppen entarteter Niveaus beschreiben, werden nur die speziellen Korrelationskoeffizienten, die Übergänge zwischen zwei bestimmten Niveaus beschreiben, betrachtet. Ausserdem wird nur die elektrische Dipolwechselwirkung berücksichtigt.

3.4.1 Einphotonenübergänge

Der Korrelationskoeffizient für einen Einphotonenübergang aus einem Niveau A in ein Niveau B ist in der E1-Näherung, $(\pi L) = E1 = (\pi' L')$, nach Glg.54 durch

$$G^{k_b \lambda k_a}(B, E1, A; k) = R^{k_b \lambda k_a}(J_B, 1, J_A) (B \| V_{KE1} \| A)^2 \quad (162)$$

gegeben, wobei die Abkürzung

$$R^{k_b \lambda k_a}(J_B, 1, J_A) = R^{k_b \lambda k_a}(J_B J_B, 1, 1, J_A J_A) \quad (163)$$

benutzt wurde. Die Drehimpulsparameter und Tensorränge unterliegen aufgrund der Dreiecksregeln für die 9j-Koeffizienten den folgenden Einschränkungen:

$$\{J_B \ 1 \ J_A\} = 1 \quad (164)$$

$$\{k_b \ \lambda \ k_a\} = 1 \quad (165)$$

$$\{J_B J_B k_b\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq k_b \leq 2J_B \quad (166)$$

$$\{1 \ 1 \ \lambda\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq \lambda \leq 2 \quad (167)$$

$$\{J_A J_A k_a\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq k_a \leq 2J_A \quad (168)$$

Der 3j-Koeffizient $\{J_1 J_2 J\}$ ist gleich eins, wenn J_1 , J_2 und J die Dreiecksregel erfüllen und ist andernfalls gleich null. Glg.164 ist die übliche Drehimpulsauswahlregel für Dipolübergänge. Glg.167 bzw. 166 und 168 sind die Auswahlregeln für die Tensorränge der Dipol-Dipol Strahlungsparameter und Glg.165 legt die erlaubten Kombinationen der Tensorränge fest. Aus der Symmetrie der 9j-Koeffizienten folgt ausserdem, dass

$$k_b + \lambda + k_a \text{ gerade} \quad (169)$$

sein muss. Erlaubte Kombinationen $(k_b \ \lambda \ k_a)$ der Tensorränge sind in Tab.4 für einige nach Glg.165 erlaubte Kombinationen (J_B, J_A) der atom-

(J_B, J_A)	(1,0)	(1/2,1/2)	(3/2,1/2)	(1,1)
$(k_b \ \lambda \ k_a)$	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)
	(1,1,0)	(0,1,1)	(0,1,1)	(0,1,1)
	(2,2,0)	(1,1,0)	(1,0,1)	(1,1,0)
		(1,0,1)	(1,1,0)	(1,0,1)
		(1,2,1)	(1,2,1)	(2,1,1)
			(2,2,0)	(1,1,2)
			(2,1,1)	(2,2,0)
				(0,2,2)
				(1,2,1)
				(2,0,2)
				(2,2,2)

Tabelle 4

Erlaubte Tensorränge
in der E1-Näherung

ren Drehimpulse aufgeführt. Die Anzahl der erlaubten Kombinationen der

Tensorränge wächst mit zunehmender Grösse der atomaren Drehimpulse stark an. Je nach Präparation und Detektion des atomaren Anfangs- und Endniveaus tritt jedoch nur ein kleiner Teil der erlaubten Korrelationskoeffizienten in der Multipolentwicklung des Absorptionsquerschnitts bzw. der Übergangswahrscheinlichkeit auf. Alle Korrelationskoeffizienten hängen vom gleichen atomaren Parameter ab, dem Quadrat des reduzierten Matrixelementes, der in Glg.54 als Proportionalitätsfaktor auftritt. Dieser kann durch Messung eines einzigen Korrelationskoeffizienten, üblicherweise für $(k_b, \lambda, k_a) = (0,0,0)$, bestimmt werden.

Im Gegensatz zu den E1-Korrelationskoeffizienten für Einphotonenübergänge, die nach Glg.54 quadratische Formen in einer Variablen sind, sind die E1-Korrelationskoeffizienten für Multiphotonenübergänge im allgemeinen Bilinearformen in mehreren Variablen.

3.4.2 Zweiphotonenübergänge

Der Korrelationskoeffizient für einen Zweiphotonenübergang aus einem Anfangsniveau A über Zwischenniveaus B, B', ... in ein Endniveau C ist in der E1-Näherung, $(\pi_1 L_1) = (\pi_1' L_1') = (\pi_2 L_2) = (\pi_2' L_2') = E1$, nach Glg.87 durch

$$G(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C, E1, E1, A; k_2 k_1) \quad (170)$$

$$= \sum_{J_B J_{B'}} R(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (J_C, 1, 1, J_A) J_B J_{B'} \\ \times S_{J_B}(C, k_c E1, k_1 E1, A) \\ \times S_{J_{B'}}(C, k_2 E1, k_1 E1, A)^*$$

gegeben, wobei die Abkürzung

$$R(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (J_C J_C, 1, 1, J_A J_A) J_B J_{B'} \quad (171)$$

$$= R(k_c \lambda_c) k_b(J_C J_C, 1, 1, J_B J_{B'}) R(k_b \lambda_1 k_a(J_B J_{B'}, 1, 1, J_A J_A))$$

benutzt wurde. Die Drehimpulsparameter und Tensorränge unterliegen aufgrund der Dreiecksregeln für die beiden 9j-Koeffizienten, die in den Matrixelementen der Bilinearform, den R-Funktionen Glg.171, als Faktoren auftreten, folgenden Einschränkungen:

$$\{J_C \ 1 \ J_B\} = 1 = \{J_B \ 1 \ J_A\} \quad (172)$$

$$\{J_C \ 1 \ J_{B'}\} = 1 = \{J_{B'} \ 1 \ J_A\} \quad (173)$$

für die Drehimpulse der Anfangs-, Zwischen- und Endniveaus. Glg.172 und 173 entsprechen den Auswahlregeln für die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente, die im Abschnitt 3.1 durch Kopplungsdiagramme dargestellt wurden. Diese legen die Anzahl sowohl der zusammengesetzten als auch der gekoppelten reduzierten Matrixelemente und damit die Anzahl der Variablen der Bilinearform Glg.87 fest.

$$\{k_C \ \lambda_2 \ k_B\} = 1 = \{k_B \ \lambda_1 \ k_A\} \quad (174)$$

legt die erlaubten Kombinationen $(k_C \lambda_2) k_B (\lambda_1 k_A)$ der Tensorränge fest und

$$\{J_C \ J_C \ k_C\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq k_C \leq 2J_C \quad (175)$$

$$\{1 \ 1 \ \lambda_2\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq \lambda_2 \leq 2 \quad (176)$$

$$\{J_B \ J_{B'} \ k_B\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad |J_B - J_{B'}| \leq k_B \leq J_B + J_{B'} \quad (177)$$

$$\{1 \ 1 \ \lambda_1\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq \lambda_1 \leq 2 \quad (178)$$

$$\{J_A \ J_A \ k_A\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq k_A \leq 2J_A \quad (179)$$

bestimmen die erlaubten Tensorränge. Wegen der Symmetrieeigenschaften der 9j-Koeffizienten bzw. der R-Funktionen Glg.85 ist die Koeffizientenmatrix der Bilinearform

$$\text{symmetrisch für } k_C + \lambda_2 + \lambda_1 + k_A \text{ gerade} \quad (180)$$

$$\text{und antisymmetrisch für } k_C + \lambda_2 + \lambda_1 + k_A \text{ ungerade} \quad (181)$$

Die Korrelationskoeffizienten sind daher reell für $k_C + \lambda_2 + \lambda_1 + k_A$ gerade und können als Linearformen in $n(n+1)/2$ Variablen dargestellt werden, während die Korrelationskoeffizienten für $k_C + \lambda_2 + \lambda_1 + k_A$ ungerade imaginär sind und als

Linearformen in $n(n-1)/2$ Variablen dargestellt werden können, wobei n die Anzahl der Variablen der Bilinearform bezeichnet. Wegen

$$\begin{aligned} R(k_c \lambda_c) k_b (\lambda_1 k_a) (J_C J_C, 1, J_A J_A) J_B J_B \\ = R k_c \lambda_c k_b (J_C 1 J_B) R k_b \lambda_1 k_a (J_B 1 J_A) \end{aligned} \quad (182)$$

verschwindet der Korrelationskoeffizient Glg.87 auch für $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade, falls $k_c + \lambda_2 + k_b$ ungerade und $k_b + \lambda_1 + k_a$ ungerade ist, wenn der Zwischendrehimpuls J_B nur einen Wert annehmen kann. Die Anzahl der erlaubten Kombinationen atomarer Drehimpulse und damit die Anzahl n der für eine feste Kombination der Drehimpulse von Anfangs- und Endniveau erlaubten Drehimpulse der Zwischenniveaus können aus den in Abschnitt 3.1 angegebenen Kopplungsdiagrammen abgelesen werden. Für $J_A \geq 2$ sind folgende Kombinationen erlaubt:

$$J_A \rightarrow J_B = J_A \pm 1 \rightarrow J_C = J_A \pm 2 \quad (183)$$

$$J_A \rightarrow J_B = J_A, J_A \pm 1 \rightarrow J_C = J_A \pm 1 \quad (184)$$

$$J_A \rightarrow J_B = J_A - 1, J_A, J_A + 1 \rightarrow J_C = J_A \quad (185)$$

Für $J_C = J_A \pm 2$ ist $n=1$, für $J_C = J_A \pm 1$ ist $n=2$ und für $J_C = J_A$ ist $n=3$. Mit $J_A < 2$ ist natürlich nur ein Teil der in Glg.183 bis 185 angegebenen Drehimpulse J_C des Endniveaus möglich; die Anzahl n der Zwischendrehimpulse ist

$J_A \rightarrow$	$J_B \rightarrow$	J_C

0	1	0
0	1	1
1/2	1/2, 3/2	1/2
1	1	0

Tabelle 5

Spezielle J_A, J_C mit
weniger Zwischendrehimpulsen

jedoch bis auf die Ausnahmen in Tab.5 die gleiche.

Mit den Abkürzungen

$$G^K \equiv G^{(K_C \lambda_2) K_B (\lambda_1 K_A)} (C, E_1, E_1, A, K_2, K_1) \quad (186)$$

$$R_{J_B J_{B'}}^K \equiv R^{(K_C \lambda_2) K_B (\lambda_1 K_A)} (J_C, 1, 1, J_A) J_B J_{B'} \quad (187)$$

$$S_{J_B} \equiv S_{J_B} (C, K_2, E_1, K_1, E_1, A) \quad (188)$$

lauten die Korrelationskoeffizienten als Linearformen in den atomaren Parametern explizit:

$$J_C = J_{A \pm 1} :$$

$$G^K = R_{J_{A \pm 1}, J_{A \pm 1}}^K |S_{J_{A \pm 1}}|^2 \quad \text{für } K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A \text{ gerade} \quad (189)$$

$$G^K = 0 \quad \text{für } K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A \text{ ungerade} \quad (190)$$

$$J_C = J_{A \pm 1} :$$

$$G^K = R_{J_A, J_A}^K |S_{J_A}|^2 + R_{J_{A \pm 1}, J_{A \pm 1}}^K |S_{J_{A \pm 1}}|^2 + R_{J_A, J_{A \pm 1}}^K \Re \{ S_{J_A} S_{J_{A \pm 1}}^* \} \quad \text{für } K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A \text{ gerade} \quad (191)$$

$$G^K = R_{J_A, J_{A \pm 1}}^K \Re \{ S_{J_A} S_{J_{A \pm 1}}^* \} \quad \text{für } K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A \text{ ungerade} \quad (192)$$

$$J_C = J_A :$$

$$G^K = R_{J_{A-1}, J_{A-1}}^K |S_{J_{A-1}}|^2 + R_{J_A, J_A}^K |S_{J_A}|^2 + R_{J_{A+1}, J_{A+1}}^K |S_{J_{A+1}}|^2 + R_{J_A, J_{A-1}}^K \Re \{ S_{J_A} S_{J_{A-1}}^* \} + R_{J_{A+1}, J_A}^K \Re \{ S_{J_{A+1}} S_{J_A}^* \} + R_{J_{A-1}, J_{A+1}}^K \Re \{ S_{J_{A-1}} S_{J_{A+1}}^* \} \quad \text{für } K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A \text{ gerade} \quad (193)$$

$$\begin{aligned}
 G^K &= R_{J_A, J_A-1}^K \Re \{ S_{J_A} S_{J_A-1}^* \} \\
 &+ R_{J_A+1, J_A}^K \Re \{ S_{J_A+1} S_{J_A}^* \} \\
 &+ R_{J_A+1, J_A-1}^K \Re \{ S_{J_A+1} S_{J_A-1}^* \} \\
 &\text{für } K_C + \lambda_C + \lambda_1 + K_A \text{ ungerade.}
 \end{aligned} \tag{194}$$

Um alle atomaren Parameter, also

$$|S_{J_B}|^2, \Re \{ S_{J_B} S_{J_B}^* \}, \Re \{ S_{J_B} S_{J_B'}^* \} \tag{195}$$

zu bestimmen, genügt für $J_C = J_A \pm 2$ die Messung eines einzigen erlaubten Korrelationskoeffizienten, während für $J_C = J_A \pm 1$ drei linear unabhängige bei $K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A$ gerade und ein erlaubter bei $K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A$ ungerade und für $J_C = J_A$ sechs linear unabhängige bei $K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A$ gerade und drei linear unabhängige bei $K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A$ ungerade experimentell bestimmt werden müssen. Die Korrelationskoeffizienten für $K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A$ ungerade treten nur bei der Verwendung komplexer Energienenner auf, nehmen also in der Nähe von Resonanzen Werte der gleichen Größenordnung an wie die Korrelationskoeffizienten für $K_C + \lambda_2 + \lambda_1 + K_A$ gerade und müssen daher bei resonanten oder beinahe resonanten Multiphotonenübergängen berücksichtigt werden.

Im vierten Kapitel wird gezeigt, dass bei zweistufigen Zweiphotonenübergängen aus einem Niveau A in ein Niveau C anstelle der Korrelationskoeffizienten Glg.87 ein Produkt zweier Einphotonenkorrelationskoeffizienten, Glg.54, auftritt:

$$\begin{aligned}
 &G^{K_C \lambda_C K_B} (C, E_1, B; K_C) G^{K_B \lambda_1 K_A} (B, E_1, A; K_1) \\
 &= R^{(K_C \lambda_C) K_B} (\lambda_1 K_A) (J_C, 1, 1, J_A) J_B J_B (C \| V_{K_C, E_1} \| B) (B \| V_{K_1, E_1} \| A)^2.
 \end{aligned} \tag{196}$$

Diese Größen werden im folgenden ebenfalls als Korrelationskoeffizienten bezeichnet und sind wie die Einphotonenkorrelationskoeffizienten Glg.54 oder die Zweiphotonenkorrelationskoeffizienten für $J_C = J_A \pm 2$, Glg.189 und 190, durch einen einzigen atomaren Parameter, das Produkt der Quadrate der reduzierten Matrixelemente, festgelegt. Für $K_C + \lambda_2 + K_B$ ungerade oder $K_B + \lambda_1 + K_A$ ungerade verschwindet der Korrelationskoeffizient Glg.196 wegen der Auswahlregel Glg.169 für die Einphotonenkorrelationskoeffizienten.

3.4.3 Dreiphotonenübergänge

Der Korrelationskoeffizient für einen Dreiphotonenübergang aus einem Anfangsniveau A über Zwischenniveaus B, B', ... und C, C', ... in ein Endniveau D ist in der E1-Näherung, $(\pi_1 L_1) = (\pi_1' L_1') = (\pi_2 L_2) = (\pi_2' L_2') = (\pi_3 L_3) = (\pi_3' L_3') = E1$, nach Glg.133 durch

$$G^{(K_A \lambda_3) K_C (\lambda_4) K_B (\lambda_1 K_A)}(D, E1, E1, E1, A, K_3 K_4 K_1) \quad (197)$$

$$= \sum_{J_C J_B, J_C' J_B'} R^{(K_A \lambda_3) K_C (\lambda_4) K_B (\lambda_1 K_A)}(J_D, 1, 1, 1, J_A) J_C J_B, J_C' J_B' \\ \times S_{J_C J_B}(D, K_3 E1, K_4 E1, K_1 E1, A) \\ \times S_{J_C' J_B'}(D, K_3 E1, K_4 E1, K_1 E1, A)^*$$

gegeben, wobei für die R-Funktionen in Glg.197 die Abkürzung

$$R^{(K_A \lambda_3) K_C (\lambda_4) K_B (\lambda_1 K_A)}(J_D, 1, 1, 1, J_A) J_C J_B, J_C' J_B' \quad (198) \\ = R^{K_A \lambda_3 K_C}(J_D J_D, 1, 1, J_C J_C') \\ \times R^{K_C \lambda_4 K_B}(J_C J_C', 1, 1, J_B J_B') \\ \times R^{K_B \lambda_1 K_A}(J_B J_B', 1, 1, J_A J_A')$$

verwendet wurde. Die Drehimpulsparameter und Tensorränge unterliegen aufgrund der Dreiecksregeln für die drei 9j-Koeffizienten, die in den Matrixelementen der Bilinearform, den R-Funktionen in Glg.197, als Faktoren auftreten, den folgenden Einschränkungen:

$$\{J_D \ 1 \ J_C\} = \{J_C \ 1 \ J_B\} = \{J_B \ 1 \ J_A\} = 1 \quad (199)$$

$$\{J_D \ 1 \ J_C'\} = \{J_C' \ 1 \ J_B'\} = \{J_B' \ 1 \ J_A\} = 1$$

für die Drehimpulse der Anfangs-, Zwischen- und Endniveaus. Die Glg.199 entsprechen den Auswahlregeln für die zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente, die im Abschnitt 3.1 durch Kopplungsdiagramme dargestellt wurden. Diese legen die Anzahl der zusammengesetzten wie der gekoppelten reduzierten Matrixelemente und damit die Anzahl der Variablen der Bilinearform Glg.197 fest.

$$\{k_d \lambda_3 k_c\} = \{k_c \lambda_2 k_b\} = \{k_b \lambda_1 k_a\} = 1 \quad (200)$$

legt die erlaubten Kombinationen $(k_d \lambda_3) k_c (\lambda_2) k_b (\lambda_1 k_a)$ der Tensorränge fest und

$$\{J_D J_D k_d\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq k_d \leq 2J_D \quad (201)$$

$$\{11\lambda_3\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq \lambda_3 \leq 2 \quad (202)$$

$$\{J_C J_C k_c\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad |J_C - J_{C'}| \leq k_c \leq J_C + J_{C'} \quad (203)$$

$$\{11\lambda_2\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq \lambda_2 \leq 2 \quad (204)$$

$$\{J_B J_B k_b\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad |J_B - J_{B'}| \leq k_b \leq J_B + J_{B'} \quad (205)$$

$$\{11\lambda_1\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq \lambda_1 \leq 2 \quad (206)$$

$$\{J_A J_A k_a\} = 1 \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq k_a \leq 2J_A \quad (207)$$

bestimmen die erlaubten Tensorränge. Die Koeffizientenmatrix der Bilinearform ist

$$\text{symmetrisch für } k_d + \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a \text{ gerade} \quad (208)$$

$$\text{und antisymmetrisch für } k_d + \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a \text{ ungerade.} \quad (209)$$

Die Korrelationskoeffizienten sind daher reell für $k_d + \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade und können als Linearformen in $n(n+1)/2$ Variablen dargestellt werden, während die Korrelationskoeffizienten für $k_d + \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade imaginär sind und als Linearformen in $n(n-1)/2$ Variablen dargestellt werden können, wobei n die Anzahl der Variablen der Bilinearform bezeichnet. Wegen Glg.198 verschwindet der Korrelationskoeffizient Glg.197 für $k_d + \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade, wenn eine der drei folgenden Bedingungen erfüllt ist: $k_d + \lambda_3 + k_c$ und $k_c + \lambda_2 + k_b$ sind ungerade, und der Zwischendrehimpuls J_C kann nur einen Wert annehmen oder

$k_d + \lambda_3 + k_c$ und $k_b + \lambda_1 + k_a$ sind ungerade, und die Kombination $(J_C J_B)$ der Zwischendrehimpulse kann nur einen Wert annehmen oder

$k_c + \lambda_2 + k_b$ und $k_b + \lambda_1 + k_a$ sind ungerade, und der Zwischendrehimpuls J_B kann nur einen Wert annehmen.

Die Anzahl der erlaubten Kombinationen der atomaren Drehimpulse und damit die Anzahl n der für eine feste Kombination der Drehimpulse von Anfangs- und Endniveau erlaubten Kombinationen der Zwischendrehimpulse können wie im Abschnitt 3.4.2 aus Kopplungsdiagrammen abgelesen werden. Für $J_A \geq 3$ sind folgende Kombinationen erlaubt:

$$J_A \rightarrow (J_B, J_C) = (J_A \pm 1, J_A \pm 2) \rightarrow J_D = J_A \pm 3 \quad (210)$$

$$\begin{aligned} J_A \rightarrow (J_B, J_C) = & (J_A \pm 1, J_A \pm 2), \\ & (J_A \pm 1, J_A \pm 1), \\ & (J_A, J_A \pm 1) \rightarrow J_D = J_A \pm 2 \end{aligned} \quad (211)$$

$$\begin{aligned} J_A \rightarrow (J_B, J_C) = & (J_A \pm 1, J_A \pm 2), \\ & (J_A \pm 1, J_A \pm 1), \\ & (J_A, J_A \pm 1), \\ & (J_A, J_A), \\ & (J_A \pm 1, J_A), \\ & (J_A \mp 1, J_A) \rightarrow J_D = J_A \pm 1 \end{aligned} \quad (212)$$

$$\begin{aligned} J_A \rightarrow (J_B, J_C) = & (J_A - 1, J_A - 1), \\ & (J_A - 1, J_A), \\ & (J_A, J_A - 1), \\ & (J_A, J_A), \\ & (J_A, J_A + 1), \\ & (J_A + 1, J_A), \\ & (J_A + 1, J_A + 1) \rightarrow J_D = J_A. \end{aligned} \quad (213)$$

Für $J_D = J_A \pm 3$ ist $n=1$, für $J_D = J_A \pm 2$ ist $n=3$, für $J_D = J_A \pm 1$ ist $n=6$ und für $J_D = J_A$ ist $n=7$. Mit $J_A < 3$ ist nur ein Teil der in Glg.210-213 angegebenen Drehimpulse J_D des Endniveaus möglich, die Anzahl n der erlaubten Kombinationen der Zwischendrehimpulse ist jedoch mit den in Tab.6 aufgeführten Ausnahmen die gleiche.

Tabelle 6: Spezielle J_A, J_D mit weniger Zwischendrehimpulsen

$J_A \rightarrow$	$(J_B, J_C) \rightarrow$	J_D
0	(1,1)	0
0	(1,0), (1,1), (1,2)	1
0	(1,1), (1,2)	2
1/2	(1/2,1/2), (1/2,3/2), (3/2,1/2), (3/2,3/2)	1/2
1/2	(1/2,1/2), (1/2,3/2), (3/2,1/2), (3/2,3/2), (3/2,5/2)	3/2
1	(0,1), (1,0), (1,1), (2,1), (1,2), (2,2)	1

Mit den Abkürzungen

$$G^K \equiv G^{(K_A \lambda_3) K_C (\lambda_2) K_B (\lambda_1 K_A)} (J, E_1, E_1, E_1, A, K_3 K_2 K_1) \quad (214)$$

$$R_{J_C J_B, J_C J_B}^K \equiv R^{(K_A \lambda_3) K_C (\lambda_2) K_B (\lambda_1 K_A)} (J_D, 1, 1, 1, J_A) J_C J_B, J_C J_B \quad (215)$$

$$S_{J_C J_B} \equiv S_{J_C J_B} (J, K_3 E_1, K_2 E_1, K_1 E_1, A) \quad (216)$$

ergeben sich analog zu Glg.98 und 99 für die Korrelationsfunktionen allgemein folgende Linearformen in den atomaren Parametern:

$$G^K = \sum_{(J_C J_B)} R_{J_C J_B, J_C J_B}^K |S_{J_C J_B}|^2 + \sum_{(J_C J_B) > (J_C J_B')} R_{J_C J_B, J_C J_B'}^K \{ \text{Re} \{ S_{J_C J_B} S_{J_C J_B'}^* \} \} \quad (217)$$

für $k_d + \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade und

$$G^K = \sum_{(J_C J_B) > (J_C' J_B')} R_{J_C J_B, J_C' J_B'}^K \cdot i \{Im\} S_{J_C J_B} S_{J_C' J_B'}^* \quad (218)$$

für $k_d + \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade.

Die Anzahl der linear unabhängigen Korrelationskoeffizienten, die für $k_d + \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade bzw. ungerade gemessen werden müssen, um alle atomaren Parameter

$$\{S_{J_C J_B}\}^2, \{Re\} S_{J_C J_B} S_{J_C' J_B'}^*, \{Im\} S_{J_C J_B} S_{J_C' J_B'}^* \quad (219)$$

bestimmen zu können, ist in Tab.7 für die nach Glg.210 bis 213 erlaubten Drehimpulse J_D des Endniveaus angegeben; bei den in Tab.6 aufgeführten Ausnahmen verringern sich diese Zahlen entsprechend der geringeren

$k_d + \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$	$J_A \pm 3$	$J_A \pm 2$	$J_A \pm 1$	J_A	
gerade	1	6	21	28	Tabelle 7 Anzahl der atomaren Parameter
ungerade	0	3	15	21	

Anzahl erlaubter Kombinationen der Zwischendrehimpulse. Die Korrelationskoeffizienten für $k_d + \lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade sind nur bei resonanten Dreiphotonenübergängen von Belang.

Bei zweistufigen Dreiphotonenübergängen, ein Einphotonenübergang aus einem Niveau C in ein Niveau D nach einem Zweiphotonenübergang aus einem Niveau A in das Niveau C oder ein Zweiphotonenübergang aus einem Niveau B in ein Niveau D nach einem Einphotonenübergang aus einem Niveau A in das Niveau B, treten an Stelle der Dreiphotonenkorrelationskoeffizienten, Glg.197, Produkte von Ein- und Zweiphotonenkorrelationskoeffizienten, Glg.162 und 170, auf:

$$G^{k_d \lambda_3 k_c}(D, E_1, C, k_3) G^{(k_c \lambda_c) k_b (\lambda_1 k_a)}(C, E_1, E_1, A, k_c k_1) \quad (220)$$

$$= \sum R(k_a \lambda_3) K_C(\lambda_4) K_b(\lambda_1 k_a) (J_{D,1,1,1,1} J_A) J_C J_B J_C J_{B'} \\ J_B J_{B'} \times (D \| V_{K_3 E_1} \| C) S_{J_B}(C, K_2 E_1, K_1 E_1, A) \\ \times (D \| V_{K_3 E_1} \| C) S_{J_{B'}}(C, K_2 E_1, K_1 E_1, A)^* ,$$

$$G(k_a \lambda_3) K_C(\lambda_4 k_b) (D, E_1, E_1, B, K_3 K_4) G^{K_b \lambda_1 k_a}(B, E_1, A, K_1) \\ = \sum R(k_a \lambda_3) K_C(\lambda_4) K_b(\lambda_1 k_a) (J_{D,1,1,1,1} J_A) J_C J_B J_C J_B \\ J_C J_{C'} \times S_{J_C}(D, K_3 E_1, K_2 E_1, B) (B \| V_{K_1 E_1} \| A) \\ \times S_{J_{C'}}(D, K_3 E_1, K_2 E_1, B) (B \| V_{K_1 E_1} \| A) . \quad (221)$$

Die Dreiphotonenkorrelationskoeffizienten Glg. 220 und 221 unterscheiden sich von den Zweiphotonenkorrelationskoeffizienten Glg. 170 durch die Koeffizientenmatrix der Bilinearform, sind aber bis auf einen Proportionalitätsfaktor, das Quadrat des reduzierten Matrixelementes für den Einphotonenübergang, durch die gleichen Sätze atomarer Parameter, Glg. 195, festgelegt. Für die beiden Korrelationskoeffizienten, die in Glg. 214 und 215 als Faktoren auftreten, gelten ausserdem die im Abschnitt 3.4.1 und 3.4.2 für die Ein- und Zweiphotonenkorrelationskoeffizienten angegebenen speziellen Auswahlregeln.

Der Korrelationskoeffizient für einen dreistufigen Dreiphotonenprozess, einen Einphotonenübergang aus einem Niveau A in ein Niveau B, anschliessend ein Einphotonenübergang aus dem Niveau B in ein Niveau C und zuletzt ein Einphotonenübergang aus dem Niveau C in ein Niveau D, ist durch

$$G^{K_a \lambda_3 K_C}(D, E_1, C, K_3) G^{K_C \lambda_4 k_b}(C, E_1, B, K_2) G^{K_b \lambda_1 k_a}(B, E_1, A, K_1) \\ = R(k_a \lambda_3) K_C(\lambda_4) K_b(\lambda_1 k_a) (J_{D,1,1,1,1} J_A) J_C J_B J_C J_B \\ \times (D \| V_{K_3 E_1} \| C)^4 (C \| V_{K_2 E_1} \| B)^2 (B \| V_{K_1 E_1} \| A)^4 \quad (222)$$

gegeben. Der Dreiphotonenkorrelationskoeffizient Glg. 222 ist durch einen einzigen atomaren Parameter, das Produkt der drei reduzierten Matrixelemente für die Einphotonenübergänge, festgelegt. Wenn $k_d + \lambda_3 + k_c$, $k_c + \lambda_2 + k_b$

oder $k_b + \lambda_1 + k_a$ ungerade ist, verschwindet der Korrelationskoeffizient Glg.222 wegen der Auswahlregel Glg.169 für die Einphotonen-Korrelationskoeffizienten.

3.5 Korrelationsfunktionen in der E1 - Näherung

Die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit der Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten wird nach Abschnitt 3.3 durch die Korrelationsfunktionen beschrieben. Diese sind Linearkombinationen von Produkten der atomaren Dichte- und Effizienzsensoren, welche die Präparation und Detektion der Orientierung der atomaren Niveaus beschreiben, und der Dichte- und Effizienzsensoren der Strahlung, den Strahlungsparametern, welche die Präparation und Detektion der Polarisation von Photonen in Abhängigkeit von der Richtung des Wellenvektors beschreiben. Die Strahlungsparameter wurden im Abschnitt 3.2 als Linearkombination der Stokesparameter dargestellt und die Polarisationskomponenten der E1-Strahlungsparameter explizit angegeben.

Die für die Anwendungen im vierten Kapitel wichtigste Eigenschaft der E1-Strahlungsparameter sind die Auswahlregeln Glg.39 für die Tensorränge der Polarisationskomponenten. Mit der Entwicklung der Strahlungsparameter nach Stokesparametern bzw. Produkten von Stokesparametern folgt sofort die entsprechende Entwicklung der Verteilungs- bzw. Korrelationsfunktionen nach Stokesparametern, wobei die Koeffizienten im folgenden als Polarisationskomponenten der Korrelationsfunktionen bezeichnet werden. Die Auswahlregeln für die Tensorränge der Polarisationskomponenten der Korrelationsfunktionen bzw. der entsprechenden Produkte der Polarisationskomponenten der Strahlungsparameter werden für Zweier- und Dreierkorrelationsfunktionen in Form von Tabellen zusammengefasst. Diese Tabellen folgen direkt aus den Auswahlregeln Glg.39 und sind in dieser Form praktisch zur Untersuchung der speziellen Korrelationsfunktionen, die im vierten Kapitel für Zwei- und Dreiphotonenprozesse benötigt werden.

Zur Beschreibung der Detektion eines Endzustands ohne Messung der Richtung eines emittierten oder gestreuten Photons wird über die Richtung des Wellenvektors integriert. Dabei ergeben sich Vereinfachungen der Korrelationsfunktionen, die aus Glg.41 folgen. Wenn bei Zwei- oder Dreiphotonenprozessen zwei oder drei Wellenvektoren die gleiche Richtung haben, lassen sich die Korrelationsfunktionen mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Entwicklung für die Produkte von Drehmatrixelementen mit gleichen Winkeln (Biedenharn und Louck 1981a) ebenfalls entwickeln und können als Linearkombinationen von Produkten einer kleineren Anzahl Drehmatrixelemente dargestellt werden. Diese Entwicklung wird für die Zweierkorrelationsfunktionen explizit angegeben.

3.5.1 Verteilungsfunktionen

Die Korrelations- oder Verteilungsfunktion für die Absorption eines Photons aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}$ und Polarisation $\underline{p}$ beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau B ist in der E1-Näherung, $(\pi L) = (\pi' L') = E1$, nach Abschnitt 3.3.1 durch

$$F^{k_b \lambda k_a}(B, E1, A; \hat{\underline{k}} \underline{p}) \quad (222)$$

$$= \sum_{q_b \mu q_a} (-1)^{k_b - q_b} \begin{pmatrix} k_b & \lambda & k_a \\ -q_b & \mu & q_a \end{pmatrix} E_{q_b}^{k_b}(B)^* \varrho_{\mu}^{\lambda}(E1; \hat{\underline{k}} \underline{p}) \varrho_{q_a}^{k_a}(A)^*$$

gegeben. Die Dichte- und Effizienztensoren in Glg.222 sind in Bezug auf ein Laborkoordinatensystem S definiert. Mit der Entwicklung der Strahlungsparameter nach Stokesparametern, Glg.37, folgt die entsprechende Entwicklung der Verteilungsfunktion Glg.222:

$$F^{k_b \lambda k_a}(B, E1, A; \hat{\underline{k}} \underline{p}) = \sum_{r=0}^3 P_r F^{k_b \lambda k_a}(B, E1, A; \hat{\underline{k}})_r, \quad (223)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten in Glg.223 als Polarisationskomponenten der Verteilungsfunktion bezeichnet werden und durch

$$F^{k_b \lambda k_a}(B, E1, A; \hat{\underline{k}})_r \quad (224)$$

$$= \sum_{q_b \mu q_a} (-1)^{k_b - q_b} \begin{pmatrix} k_b & \lambda & k_a \\ -q_b & \mu & q_a \end{pmatrix} E_{q_b}^{k_b}(B)^* \varrho_{\mu}^{\lambda}(E1; \hat{\underline{k}})_r \varrho_{q_a}^{k_a}(A)$$

gegeben sind. Die Polarisationskomponenten der Strahlungsparameter für $\nu=0$ und 3, unpolarisiert und zirkular polarisiert, haben jeweils die gleiche Form der Winkelabhängigkeit, Glg.38, so dass die Polarisationskomponenten der Verteilungsfunktion Glg.224 in zwei Klassen winkelabhängiger Funktionen eingeteilt werden können:

$$\begin{aligned}
 & F^{K_b \lambda K_a}(B, E1, A, \hat{K})_\nu = C^\lambda(E1)_\nu \\
 & \times \sum_{q_b \mu q_a} (-1)^{K_b - q_b} q_b^{K_b \lambda K_a} E^{K_b}(B)^* q_a^{K_a} \varrho_{q_a}^{K_a}(A) \\
 & \times D_{\mu, 0}^\lambda(\hat{K})^* \\
 & \text{für } \nu=0, 3 \text{ und}
 \end{aligned} \tag{225}$$

$$\begin{aligned}
 & \times (D_{\mu, -\nu}^\lambda(\hat{K}) \pm (-1)^\lambda D_{\mu, \nu}^\lambda(\hat{K}))^* \\
 & \text{für } \nu=1, 2.
 \end{aligned} \tag{226}$$

Die Auswahlregeln Glg.39 für die Koeffizienten $C^\lambda(E1)_\nu$, der Koeffizienten der Polarisationskomponenten der Strahlungsparameter und damit der Korre-

Tabelle 8: Erlaubte (1) und verbotene (0) Tensorränge der Polarisationskomponenten der Verteilungsfunktion

λ	ν	0	1	3
0		1	0	0
1		0	0	1
2		1	1	0

lationsfunktionen Glg.225 und 226 sind in Tab.8 zusammengefasst. Mit $\nu = \begin{Bmatrix} 1 \\ 2 \end{Bmatrix}$ werden die linearen Polarisationskomponenten zum Stokesparameter P_1 für $\chi=0$ oder $\pi/2$ bzw. P_2 für $\chi=\pi/4$ oder $3\pi/4$ abgekürzt. Bei Integration über die Richtung des Wellenvektors vereinfacht sich die Korrelationsfunktion Glg.222 nach Glg.41:

$$\int d\Omega F^{k_b \lambda k_a}(B, E1, A; \hat{k} \underline{P}) = 4\pi \sqrt{3} (\lambda k_a + 1)^{-1/2} \delta_{k_b k_a} \quad (227)$$

$$\times \sum_{q_a} E_{q_b}^{k_b}(B)^* \varrho_{q_a}^{k_a}(A)$$

Die Verteilungsfunktion für die Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}$ und Polarisation $\underline{Q}$ beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau B ist in der E1-Näherung, $(\pi L) = (\pi' L') = E1$ nach Abschnitt 3.3.1 durch

$$F^{k_b \lambda k_a}(B, E1, A; \hat{k} \underline{Q}) \quad (228)$$

$$= \sum_{q_b \mu q_a} (-1)^{k_b - q_b + \lambda - \mu} \begin{pmatrix} k_b & \lambda & k_a \\ -q_b & -\mu & q_a \end{pmatrix} E_{q_b}^{k_b}(B)^* \times E_{\mu}^{\lambda}(E1; \hat{k} \underline{Q})^* \varrho_{q_a}^{k_a}(A)$$

gegeben. Wegen der Symmetrie

$$E_{\mu}^{\lambda}(E1; \hat{k} \underline{Q})^* = (-1)^{\mu} E_{-\mu}^{\lambda}(E1; \hat{k} \underline{Q}) \quad (229)$$

der Effizienztensoren unterscheidet sich die Korrelationsfunktion Glg.228 von Glg.222 nur durch den Faktor $(-1)^{\lambda} E(\underline{Q})$ und die Bezeichnungen, ε statt ρ und $\underline{Q}$ statt $\underline{P}$.

3.5.2 Zweierkorrelationsfunktionen

Die Korrelationsfunktion für die Absorption von zwei Photonen, eines aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{P}_1$ und eines aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{P}_2$, beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau C ist in der E1-Näherung, $(\pi_1 L_1) = (\pi_1' L_1') = (\pi_2 L_2) = (\pi_2' L_2') = E1$, durch

$$F^{(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a)}(C, E1, E1, A; \hat{k}_2 \underline{P}_2, \hat{k}_1 \underline{P}_1) \quad (230)$$

$$= \sum_{q_c \mu_2 \mu_1 q_a} (-1)^{k_c - q_c} \begin{pmatrix} k_c & \lambda_c & \lambda_1 & k_a \\ -q_c & \mu_2 & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} E_{q_c}^{k_c}(C)^* \varrho_{\mu_2}^{\lambda_c}(E1; \hat{k}_2 \underline{P}_2) \times \varrho_{\mu_1}^{\lambda_1}(E1; \hat{k}_1 \underline{P}_1) \varrho_{q_a}^{k_a}(A)$$

gegeben. Wie im Abschnitt 3.5.1 erhält man folgende Entwicklung der Korrelationsfunktionen nach den Produkten der Stokesparameter der beiden Strahlen:

$$\sum_{\nu_2, \nu_1} P_{\nu_2} P_{\nu_1} F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C, E_1, E_1, A, \hat{K}_c, \hat{K}_1)_{\nu_2, \nu_1} \quad (231)$$

wobei die Polarisationskomponenten der Korrelationsfunktionen in Glg.230 durch

$$F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C, E_1, E_1, A, \hat{K}_c, \hat{K}_1)_{\nu_2, \nu_1} \quad (232)$$

$$\times \sum_{\mu_2, \mu_1, q_a} (-1)^{k_c - q_c} \begin{pmatrix} k_c & \lambda_c & \lambda_1 & k_a \\ -q_c & \mu_2 & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} k_b \epsilon_{q_c}^{k_c}(C) Q_{\mu_2}^{\lambda_c}(E_1, \hat{K}_c)_{\nu_2}$$

$$\times Q_{\mu_1}^{\lambda_1}(E_1, \hat{K}_1)_{\nu_1} Q_{q_a}^{k_a}(A)$$

gegeben sind. Die Polarisationskomponenten Glg.232 lassen sich in vier Klassen winkelabhängiger Funktionen einteilen:

$$F(k_c \lambda_c) k_b(\lambda_1 k_a) (C, E_1, E_1, A, \hat{K}_c, \hat{K}_1)_{\nu_2, \nu_1} = C^{\lambda_c \mu_2 E_1}_{\nu_2} C^{\lambda_1 \mu_1 E_1}_{\nu_1}$$

$$\times \sum_{\mu_2, \mu_1, q_a} (-1)^{k_c - q_c} \begin{pmatrix} k_c & \lambda_c & \lambda_1 & k_a \\ -q_c & \mu_2 & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} k_b \epsilon_{q_c}^{k_c}(C) Q_{\mu_2}^{\lambda_c}(A)$$

$$\times D_{\mu_2, 0}^{\lambda_c}(\hat{K}_c)^* D_{\mu_1, 0}^{\lambda_1}(\hat{K}_1)^*$$

für $(\nu_2, \nu_1) = (0, 0), (0, 3), (3, 0), (3, 3)$, bzw. (233)

$$\times D_{\mu_2, 0}^{\lambda_c}(\hat{K}_c)^* (D_{\mu_1, 2}^{\lambda_1}(\hat{K}_1) \pm (-1)^{\lambda_1} D_{\mu_1, 2}^{\lambda_1}(\hat{K}_1))^*$$

für $(\nu_2, \nu_1) = (0, 1), (3, 1)$, bzw. (234)

$$\times (D_{\mu_2, -2}^{\lambda_c}(\hat{K}_c) \pm (-1)^{\lambda_c} D_{\mu_2, 2}^{\lambda_c}(\hat{K}_c))^* D_{\mu_1, 0}^{\lambda_1}(\hat{K}_1)^*$$

für $(\nu_2, \nu_1) = (1, 0), (1, 3)$ bzw. (235)

$$\times (D_{\mu_2, -2}^{\lambda_c}(\hat{K}_c) \pm (-1)^{\lambda_c} D_{\mu_2, 2}^{\lambda_c}(\hat{K}_c))^* (D_{\mu_1, -2}^{\lambda_1}(\hat{K}_1) \pm (-1)^{\lambda_1} D_{\mu_1, 2}^{\lambda_1}(\hat{K}_1))^*$$

für $(\nu_2, \nu_1) = (1, 1)$ (236)

Die Auswahlregeln für die Polarisationskomponenten der Korrelationsfunktionen Glg.233 bis 236 folgen wie im Abschnitt 3.5.1 aus denen für die Polarisationskomponenten der Strahlungsparameter und sind in Tab.9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Erlaubte (1) und verbotene (0) Tensorränge der Polarisationskomponenten der Zweierkorrelationsfunktion

ν_2	0	0	0	1	1	1	3	3	3
ν_1	0	1	3	0	1	3	0	1	3
$\lambda_2 \lambda_1$									
0 0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
0 1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
1 0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
1 1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
0 2	1	1	0	0	0	0	0	0	0
2 0	1	0	0	1	0	0	0	0	0
1 2	0	0	0	0	0	0	1	1	0
2 1	0	0	1	0	0	1	0	0	0
2 2	1	1	0	1	1	0	0	0	0

Bei Integration über die Richtung des Wellenvektors $\underline{k}_1$ oder $\underline{k}_2$ oder über beide Richtungen vereinfacht sich die Korrelationsfunktion Glg.233 nach Glg.41:

$$\begin{aligned}
 & \int d\Omega_1 F(k_C \lambda_1) K_b(\lambda_1 k_a) (C, E_1, E_1, A; \hat{\underline{R}}_2, P_2, \hat{\underline{R}}_1, P_1) \\
 &= 4\pi \sqrt{3} \delta_{K_b k_a} (\lambda_1 k_a + 1)^{-1/2} F(k_C \lambda_1 k_a) (C, E_1, A; \hat{\underline{R}}_2, P_2)
 \end{aligned} \quad (237)$$

$$\int d\Omega_{\nu} F(k_C \lambda_{\nu}) k_b(\lambda_1 k_a)(C, E_1, E_1, A; \hat{k}_{\nu}, P_{\nu}, \hat{k}_1, P_1) \quad (238)$$

$$= 4\pi \sqrt{3} \delta_{k_C k_b} (\lambda k_C + 1)^{-1/2} F(k_C \lambda_1 k_a)(C, E_1, A; \hat{k}_1, P_1)$$

$$\int d\Omega_{\nu} \int d\Omega_{\nu} F(k_C \lambda_{\nu}) k_b(\lambda_1 k_a)(C, E_1, E_1, A; \hat{k}_{\nu}, P_{\nu}, \hat{k}_1, P_1) \quad (239)$$

$$= 4\pi (\lambda k_a + 1)^{-1/2} \delta_{k_C k_b} \delta_{k_b k_a} \sum_{q_a} \epsilon_{q_a}^{k_a}(C)^* \epsilon_{q_a}^{k_a}(A).$$

Wenn die beiden Strahlen parallel sind, $\hat{k}_1 = \hat{k}_2$, folgt für die Produkte der Drehmatrixelemente in Glg. 233 bis 236:

$$D_{\mu_{\nu}, \mu'_{\nu}}^{\lambda_{\nu}}(\hat{k})^* D_{\mu_1, \mu'_1}^{\lambda_1}(\hat{k})^* \quad (240)$$

$$= \sum_{\lambda \mu \mu'} (\lambda \lambda + 1) \begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_{\nu} & \lambda \\ \mu_1 & \mu_{\nu} & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_{\nu} & \lambda \\ \mu'_1 & \mu'_{\nu} & \mu' \end{pmatrix} (-1)^{\mu} D_{-\mu, -\mu'}^{\lambda}(\hat{k})^*.$$

Die Summe über die magnetischen Quantenzahlen des verallgemeinerten Wignerkoeffizienten in Glg. 233 und des Wignerkoeffizienten in Glg. 240 faktorisiert in ein Produkt eines Wignerkoeffizienten und eines 6j-Koeffizienten:

$$\sum_{\mu_1 \mu_2 q_b} (-1)^{k_b - q_b} \begin{pmatrix} k_C & \lambda_{\nu} & k_b \\ -q_C \mu_{\nu} & q_b & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_b & \lambda_1 & k_a \\ -q_b \mu_1 & q_a & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_{\nu} & \lambda \\ \mu_1 & \mu_{\nu} & \mu \end{pmatrix} \quad (241)$$

$$= (-1)^{\lambda + \mu} \begin{pmatrix} k_C & \lambda & k_a \\ q_C - \mu & q_a & \mu \end{pmatrix} (-1)^{k_C + \lambda_{\nu} + \lambda_1 + k_a} \left\{ \begin{matrix} \lambda_{\nu} & \lambda_1 & \lambda \\ k_C & k_a & k_b \end{matrix} \right\}.$$

Damit ergibt sich für die Polarisationskomponenten Glg. 233 bis 236 der Korrelationsfunktion folgende Entwicklung:

$$\sum_{\lambda} (-1)^{k_C + \lambda_{\nu} + \lambda_1 + k_a} (-1)^{\lambda} (\lambda \lambda + 1) \left\{ \begin{matrix} \lambda_{\nu} & \lambda_1 & \lambda \\ k_C & k_a & k_b \end{matrix} \right\} \quad (242)$$

$$\times \sum_{q_C \mu q_a} (-1)^{k_C - q_C} \begin{pmatrix} k_C & \lambda & k_a \\ -q_C \mu & q_a & \mu \end{pmatrix} \epsilon_{q_C}^{k_C}(C)^* \epsilon_{q_a}^{k_a}(A)$$

$$\times \begin{pmatrix} \lambda_{\nu} & \lambda_1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} D_{\mu, 0}^{\lambda}(\hat{k})^*$$

für $(\nu_{\nu}, \nu_1) = (0, 0), (0, 3), (3, 0), (3, 3)$ bzw.

$$x \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & \lambda \\ 0 & -\lambda_2 & \lambda_1 \end{pmatrix} (D_{\mu_1, -\lambda_2}^{\lambda}(\underline{\hat{k}}) \pm (-1)^{\lambda_2 + \lambda} D_{\mu_1, \lambda_2}^{\lambda}(\underline{\hat{k}}))^* \\ \text{für } (r_2, r_1) = (0, e), (3, e) \text{ bzw.} \quad (243)$$

$$x \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & \lambda \\ -\lambda_2 & 0 & \lambda_1 \end{pmatrix} (D_{\mu_1, -\lambda_2}^{\lambda}(\underline{\hat{k}}) \pm (-1)^{\lambda_1 + \lambda} D_{\mu_1, \lambda_2}^{\lambda}(\underline{\hat{k}}))^* \\ \text{für } (r_2, r_1) = (e, 0), (e, 3) \text{ bzw.} \quad (244)$$

$$x \left\{ \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & \lambda \\ -\lambda_2 & -\lambda_2 & \lambda_1 \end{pmatrix} (D_{\mu_1, \lambda_2}^{\lambda}(\underline{\hat{k}}) \pm (-1)^{\lambda} D_{\mu_1, -\lambda_2}^{\lambda}(\underline{\hat{k}}))^* \right. \\ \left. + \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & \lambda \\ -\lambda_2 & \lambda_1 & 0 \end{pmatrix} ((-1)^{\lambda_1} \pm (-1)^{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda}) D_{\mu_1, 0}^{\lambda}(\underline{\hat{k}}))^* \right\} \\ \text{für } (r_2, r_1) = (e, e). \quad (245)$$

Die Korrelationsfunktion für die Streuung eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{Q}_2$ aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{P}_1$ beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau C ist in der E1-Näherung durch

$$F(k_C \lambda_C) K_b(\lambda_1 k_a)(C, E_1, E_1, A, \underline{k}_2 \underline{Q}_2, \underline{k}_1 \underline{P}_1) \\ = \sum_{q_C \mu_2 \mu_1 q_a} (-1)^{k_C - q_C + \lambda_2 - \mu_2} \begin{pmatrix} k_C & \lambda_2 & \lambda_1 & k_a \\ -q_C & -\mu_2 & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} K_b^{k_C}(C)^* \\ \times E_{\mu_2}^{\lambda_2}(E_1, \underline{\hat{k}}_2, \underline{Q}_2)^* Q_{\mu_1}^{\lambda_1}(E_1, \underline{\hat{k}}_1, \underline{P}_1) Q_{q_a}^{k_a}(A) \quad (246)$$

gegeben und unterscheidet sich wegen Glg. 229 nur durch einen Faktor $(-1)^{\lambda_2} E(\underline{Q}_2)$ von der Korrelationsfunktion Glg. 230 für die Zweiphotonenabsorption.

Die Korrelationsfunktion für die Emission von zwei Photonen, eines mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{Q}_2$ und eines mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{Q}_1$ beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau C ist in der E1-Näherung durch

$$F(k_C \lambda_C) K_b(\lambda_1 k_a)(C, E_1, E_1, A, \underline{\hat{k}}_2 \underline{Q}_2, \underline{\hat{k}}_1 \underline{Q}_1) \quad (247)$$

$$= \sum_{q_c \mu_c \mu_1 q_a} (-1)^{k_c - q_c + \lambda_c - \mu_c + \lambda_1 - \mu_1} \begin{pmatrix} k_c & \lambda_c & \lambda_1 & k_a \\ -q_c & -\mu_c & -\mu_1 & q_a \end{pmatrix} k_c \times e^{k_c(C)^*} E_{\mu_c}^{\lambda_c}(E_1, \hat{k}_c, Q_c)^* E_{\mu_1}^{\lambda_1}(E_1, \hat{k}_1, Q_1)^* e^{k_a(A)} q_a$$

gegeben und unterscheidet sich wegen Glg. 229 nur durch einen Faktor

$$(-1)^{\lambda_c + \lambda_1} E(Q_c) E(Q_1)$$

von der Korrelationsfunktion für die Zweiphotonenabsorption.

3.5.3 Dreierkorrelationsfunktionen

Die Korrelationsfunktion für die Absorption von drei Photonen aus drei Strahlen, einem mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{p}_1$, einem mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{p}_2$ und einem mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ und Polarisation $\underline{p}_3$ beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau D ist in der E1-Näherung, $(\pi_1 L_1) = (\pi_1' L_1') = (\pi_2 L_2) = (\pi_2' L_2') = (\pi_3 L_3) = (\pi_3' L_3') = E1$, durch

$$F(k_a \lambda_a) k_c(\lambda_c) k_b(\lambda_b k_a) (D, E_1, E_1, E_1, A, \hat{k}_3, \hat{k}_2, \hat{k}_1, \underline{p}_3, \underline{p}_2, \underline{p}_1) \quad (248) \\ = \sum_{q_a \mu_3 \mu_2 \mu_1 q_a} (-1)^{k_a - q_a} \begin{pmatrix} k_a & \lambda_a & \lambda_b & \lambda_1 & k_a \\ -q_a & \mu_3 & \mu_2 & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} k_c k_b e^{k_a(D)^*} q_a \times q_{\mu_3}^{\lambda_3}(E_1, \hat{k}_3, \underline{p}_3) q_{\mu_2}^{\lambda_2}(E_1, \hat{k}_2, \underline{p}_2) q_{\mu_1}^{\lambda_1}(E_1, \hat{k}_1, \underline{p}_1) q_{q_a}^{k_a(A)}$$

gegeben. Wie im Abschnitt 3.5.1 und 2 erhält man folgende Entwicklung der Korrelationsfunktionen nach den Produkten der Stokesparameter der drei Strahlen:

$$\sum_{\nu_3 \nu_2 \nu_1} P_{\nu_3} P_{\nu_2} P_{\nu_1} F(k_a \lambda_a) k_c(\lambda_c) k_b(\lambda_b k_a) (D, E_1, E_1, E_1, A, \hat{k}_3, \hat{k}_2, \hat{k}_1, \nu_3, \nu_2, \nu_1) \quad (249)$$

wobei die Polarisationskomponenten der Korrelationskoeffizienten in Glg. 249 durch

$$\sum_{q_a \mu_3 \mu_2 \mu_1 q_a} (-1)^{k_a - q_a} \begin{pmatrix} k_a & \lambda_a & \lambda_b & \lambda_1 & k_a \\ -q_a & \mu_3 & \mu_2 & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} k_c k_b e^{k_a(D)^*} q_{q_a}^{k_a(A)} \times q_{\mu_3}^{\lambda_3}(E_1, \hat{k}_3, \nu_3) q_{\mu_2}^{\lambda_2}(E_1, \hat{k}_2, \nu_2) q_{\mu_1}^{\lambda_1}(E_1, \hat{k}_1, \nu_1) \quad (250)$$

gegeben sind. Die Polarisationskomponenten Glg. 250 lassen sich in acht Klassen winkelabhängiger Funktionen einteilen:

$$F(k_a \lambda_3) k_c(\lambda_2) k_b(\lambda_1 k_a) (D, E_1, E_1, E_1, A; \hat{K}_3 \hat{K}_2 \hat{K}_1)_{\nu_3 \nu_2 \nu_1}$$

$$= C^{\lambda_3}(E_1)_{\nu_3} C^{\lambda_2}(E_1)_{\nu_2} C^{\lambda_1}(E_1)_{\nu_1}$$

$$\times \sum_{q_a \mu_3 \mu_2 \mu_1 q_a} (-1)^{k_a - q_a} \begin{pmatrix} k_a & \lambda_3 & \lambda_2 & \lambda_1 & k_a \\ -q_a & \mu_3 & \mu_2 & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} k_c k_b$$

$$\times D^{\lambda_3}_{\mu_3,0}(\hat{K}_3)^* D^{\lambda_2}_{\mu_2,0}(\hat{K}_2)^* D^{\lambda_1}_{\mu_1,0}(\hat{K}_1)^*$$

$$\text{für } (\nu_3, \nu_2, \nu_1) = (0, 0, 0), (0, 0, 2), (0, 2, 0), (2, 0, 0), \\ (2, 2, 0), (2, 0, 2), (0, 2, 2), (2, 2, 2) \text{ bzw.} \quad (251)$$

$$\times D^{\lambda_3}_{\mu_3,0}(\hat{K}_3)^* D^{\lambda_2}_{\mu_2,0}(\hat{K}_2)^* (D^{\lambda_1}_{\mu_1,-2}(\hat{K}_1) \pm (-1)^{\lambda_1} D^{\lambda_1}_{\mu_1,2}(\hat{K}_1))^* \quad (252)$$

$$\text{für } (\nu_3, \nu_2, \nu_1) = (0, 0, 1), (0, 2, 1), (2, 0, 1), (2, 2, 1) \text{ bzw.}$$

$$\times D^{\lambda_3}_{\mu_3,0}(\hat{K}_3)^* (D^{\lambda_2}_{\mu_2,-2}(\hat{K}_2) \pm (-1)^{\lambda_2} D^{\lambda_2}_{\mu_2,2}(\hat{K}_2))^* D^{\lambda_1}_{\mu_1,0}(\hat{K}_1)^* \quad (253)$$

$$\text{für } (\nu_3, \nu_2, \nu_1) = (0, 1, 0), (0, 1, 2), (2, 1, 0), (2, 1, 2) \text{ bzw.}$$

$$\times (D^{\lambda_3}_{\mu_3,-2}(\hat{K}_3) \pm (-1)^{\lambda_3} D^{\lambda_3}_{\mu_3,2}(\hat{K}_3))^* D^{\lambda_2}_{\mu_2,0}(\hat{K}_2)^* D^{\lambda_1}_{\mu_1,0}(\hat{K}_1)^* \quad (254)$$

$$\text{für } (\nu_3, \nu_2, \nu_1) = (1, 0, 0), (1, 0, 2), (1, 2, 0), (1, 2, 2) \text{ bzw.}$$

$$\times (D^{\lambda_3}_{\mu_3,-2}(\hat{K}_3) \pm (-1)^{\lambda_3} D^{\lambda_3}_{\mu_3,2}(\hat{K}_3))^*$$

$$\times (D^{\lambda_2}_{\mu_2,-2}(\hat{K}_2) \pm (-1)^{\lambda_2} D^{\lambda_2}_{\mu_2,2}(\hat{K}_2))^* D^{\lambda_1}_{\mu_1,0}(\hat{K}_1)^* \quad (255)$$

$$\text{für } (\nu_3, \nu_2, \nu_1) = (1, 1, 0), (1, 1, 2) \text{ bzw.}$$

Tabelle 10: Erlaubte (1) und verbotene (0) Tensorränge der Polarisations-

ν_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	l	l	l	l	l
ν_2	0	0	0	l	l	l	3	3	3	0	0	0	l	l
ν_1	0	l	3	0	l	3	0	l	3	0	l	3	0	l
$\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1$														
0 0 0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0 0 1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0 1 0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
1 0 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 1 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 0 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0 1 1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
0 0 2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0 2 0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 0 0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
2 1 0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
1 2 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 0 1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
1 0 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0 2 1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
0 1 2	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
1 1 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 1 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 2 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 1 1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
2 2 0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
2 0 2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
0 2 2	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 2 1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
2 1 2	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
1 2 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 2 2	1	1	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	1	1

$$\begin{aligned}
 & \times (D_{\mu_3, -\nu}^{\lambda_3}(\hat{K}_3) \pm (-1)^{\lambda_3} D_{\mu_3, \nu}^{\lambda_3}(\hat{K}_3))^* \\
 & \times D_{\mu_4, 0}^{\lambda_4}(\hat{K}_4)^* (D_{\mu_1, -\nu}^{\lambda_1}(\hat{K}_1) \pm (-1)^{\lambda_1} D_{\mu_1, \nu}^{\lambda_1}(\hat{K}_1))^*
 \end{aligned} \quad (256)$$

für $(\nu_3, \nu_4, \nu_1) = (e, 0, e), (e, 0, e)$ bzw.

$$\begin{aligned}
 & \times D_{\mu_3, 0}^{\lambda_3}(\hat{K}_3)^* (D_{\mu_4, -\nu}^{\lambda_4}(\hat{K}_4) \pm (-1)^{\lambda_4} D_{\mu_4, \nu}^{\lambda_4}(\hat{K}_4))^* \\
 & \times (D_{\mu_1, -\nu}^{\lambda_1}(\hat{K}_1) \pm (-1)^{\lambda_1} D_{\mu_1, \nu}^{\lambda_1}(\hat{K}_1))^*
 \end{aligned} \quad (257)$$

für $(\nu_3, \nu_4, \nu_1) = (0, e, e), (0, e, e)$ bzw.

$$\begin{aligned}
 & \times (D_{\mu_3, -\nu}^{\lambda_3}(\hat{K}_3) \pm (-1)^{\lambda_3} D_{\mu_3, \nu}^{\lambda_3}(\hat{K}_3))^* \\
 & \times (D_{\mu_4, -\nu}^{\lambda_4}(\hat{K}_4) \pm (-1)^{\lambda_4} D_{\mu_4, \nu}^{\lambda_4}(\hat{K}_4))^* \\
 & \times (D_{\mu_1, -\nu}^{\lambda_1}(\hat{K}_1) \pm (-1)^{\lambda_1} D_{\mu_1, \nu}^{\lambda_1}(\hat{K}_1))^*
 \end{aligned} \quad (258)$$

für $(\nu_3, \nu_4, \nu_1) = (e, e, e)$.

Die Auswahlregeln für die Polarisationskomponenten der Korrelationsfunktionen Glg. 251 bis 258 folgen wie im Abschnitt 3.5.2 aus denen für die Polarisationskomponenten der Strahlungsparameter und sind in Tab.10 zusammengefasst.

Bei Integration über die Richtung eines, zweier oder dreier Wellenvektoren vereinfacht sich die Korrelationsfunktion Glg. 248 in derselben Weise, wie für die Zweierkorrelationsfunktion in Glg. 237 bis 239 ausgeführt wurde. Wenn Strahl 1 und 2 oder Strahl 2 und 3 parallel sind, kann die in Glg. 240 angegebene Clebsch-Gordan Entwicklung und die in Glg. 241 angegebene Summation über die Projektionen wie im Abschnitt 3.5.2 zur Entwicklung der Dreierkorrelationsfunktion verwendet werden. Das gilt nicht, wenn die Strahlen 1 und 3 parallel sind. Wenn alle drei Strahlen parallel sind, lässt sich die Dreierkorrelationsfunktion nach einem einzigen Drehmatrixelement entwickeln. Die explizite Form der Entwicklung hängt von der Wahl des Kopplungsschemas für die Tensorränge λ_1 , λ_2 und λ_3 ab.

Kapitel 4 Beispiele und Anwendungen

4.1 Strahlungsprozesse an nichtorientierten Atomen in der E1-Näherung

Bei experimentellen Untersuchungen der Absorption, Emission und Streuung von Photonen durch Atome sind häufig folgende Bedingungen erfüllt. Das Atom befindet sich vor dem Übergang in einem bestimmten Anfangsniveau A und der Anfangszustand ist nichtorientiert (isotrop). Der Anfangszustand wird dann durch eine Niveau-Dichtematrix

$$\rho(A) = (\sqrt{J_A + 1})^{-1} 1_{\sqrt{J_A + 1}} \quad (1)$$

bzw. durch Dichtetensoren

$$\rho_{qa}^{ka}(A) = (\sqrt{J_A + 1})^{-1/2} \delta_{ka0} \delta_{qao} \quad (2)$$

beschrieben. Das Atom befindet sich nach dem Übergang in einem bestimmten Endniveau B, und die Orientierung des Endzustands wird nicht detektiert. Die Detektion des atomaren Endzustands wird dann durch eine Niveau-Effizienzmatrix

$$E(B) = 1_{\sqrt{J_B + 1}} \quad (3)$$

bzw. durch Effizientensoren

$$E_{qb}^{kb}(B) = (\sqrt{J_B + 1})^{1/2} \delta_{kb0} \delta_{qbo} \quad (4)$$

beschrieben. In der Multipolentwicklung des Wechselwirkungsoperators, Abschnitt 2.2, können ausser dem elektrischen Dipoloperator alle übrigen Multipoloperatoren vernachlässigt werden. Das gilt nicht für Übergänge innerhalb einer Konfiguration, die E1-verboten sind und über M1 oder E2 Wechselwirkungen ablaufen. Im folgenden wird die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit ein- und mehrstufiger Zwei- und Dreiphotonenprozesse in der E1-Näherung unter den Bedingungen Glg. 1 und 3 bzw. 2 und 4 untersucht. An dieser Stelle sei noch einmal betont, dass alle Resultate der vorliegenden Arbeit, die sich auf aufeinanderfolgende Einphotonenübergänge sowie resonante Multiphotonenübergänge bei Vernachlässigung der nichtresonanten Beiträge zum Übergangsmatrixelement beziehen, wie beispielsweise bei der Diskussion der Resonanzfluoreszenz üblich, direkt aus der Theorie der Winkelkorrelationen folgen und somit seit langem bekannt sind (siehe Einleitung). Um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen aufeinander-

derfolgenden Einphotonenübergängen einerseits und Multiphotonen-Übergängen andererseits hervorzuheben, ist es zweckmässig, beide Arten von Multiphotonenprozessen nebeneinander zu betrachten. Mit der Bezeichnung "resonanter Multiphotonenübergang" ist im folgenden immer impliziert, dass die Strahlungsdämpfung phänomenologisch durch komplexe Energien der Zwischenniveaus in den Resonanznenner der störungstheoretisch berechneten Übergangsmatrixelemente berücksichtigt wird und dass die nichtresonanten Beiträge nicht vernachlässigt werden.

Der Zerfall von Kernniveaus durch Emission von Photonen erfolgt meist über die M1- und E2-Wechselwirkung, während im folgenden nur die E1-Wechselwirkung berücksichtigt wird. Die im Abschnitt 4.1.2 angegebene Übergangswahrscheinlichkeit für die Zweiphotonenkaskadenemission, das wichtigste Beispiel für Winkelkorrelationen in der Kernspektroskopie, hat daher eine einfachere Form als die, welche in der Winkelkorrelationstheorie meist diskutiert wird. Andererseits ist die Messung der Polarisationen von Gammaquanten experimentell wesentlich schwieriger als im optischen Spektralbereich. Die Diskussion der Winkelabhängigkeit konzentriert sich daher in der Winkelkorrelationstheorie vor allem auf die Richtungsabhängigkeit der Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten. In der optischen Spektroskopie können sowohl die Polarisations- als auch die Richtungsabhängigkeit im Prinzip problemlos untersucht werden. Da jedoch eine Polarisationsmessung experimentell weniger aufwendig ist als die Änderung der Position der Lichtquellen und Detektoren, konzentriert sich die Diskussion der Winkelabhängigkeit hier vor allem auf Polarisationsmessungen. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit eine von der Form, nicht aber vom Prinzip her andere Darstellung der Korrelationsfunktionen benutzt, als in der Theorie der Winkelkorrelationen in der Kernspektroskopie sonst üblich ist (Steffen und Alder 1975a).

4.1.1 Einphotonenprozesse

Die Absorption eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}$ beim Übergang aus einem atomaren Niveau A in ein Niveau B wird durch einen Absorptionsquerschnitt beschrieben, der unter den Bedingungen Glg.2 und 4 nach Kapitel 3 durch

$$\sigma(A(\underline{k}, \underline{p}) \rightarrow B) = 2\pi A(k) G^{0000}(B, E, A, k)$$

$$x F^{000}(B, E_1, A, \hat{k} \underline{P}) \quad (5)$$

gegeben ist, wobei der Korrelationskoeffizient durch

$$G^{000}(B, E_1, A, k) = R^{000}(\sqrt{B+1}\sqrt{A})(B\|V_{KE1}\|A)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

und die Korrelationsfunktion durch

$$F^{000}(B, E_1, A, \hat{k} \underline{P}) = \sqrt{3} \left(\frac{\sqrt{B+1}}{\sqrt{A+1}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

gegeben ist. Durch Einsetzen des Wertes der R-Funktion ergibt sich der allgemein bekannte Ausdruck für den Absorptionsquerschnitt:

$$\sigma(A(\underline{k} \underline{P}) \rightarrow B) = \frac{4}{3} \pi A(k) (\sqrt{A+1})^{-\frac{1}{2}} (B\|V_{KE1}\|A)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Der Absorptionsquerschnitt Glg.8 ist unabhängig von Polarisation und Richtung des Anregungsstrahls, da weder durch die Präparation noch durch die Detektion des atomaren Anfangs- bzw. Endzustands eine Richtung im Raum ausgezeichnet wird.

Die Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}$ und Polarisation $\underline{Q}$ beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau B wird unter den gleichen Bedingungen wie bei der Absorption, Glg.2 und 4, durch die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$\frac{dW}{d\Omega}(A \rightarrow B(\underline{k} \underline{Q})) = \frac{4}{3} \pi E(k) (\sqrt{A+1})^{-\frac{1}{2}} (B\|V_{KE1}\|A)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

beschrieben. Die Winkelverteilung der emittierten Photonen ist isotrop, d.h. polarisations- und richtungsunabhängig.

4.1.2 Zweiphotonenprozesse

Die gleichzeitige Absorption zweier Photonen, eines mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{P}_1$ und eines mit dem Wellenvektor $\underline{k}_2$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{P}_2$, beim Übergang aus einem atomaren Niveau A in ein Niveau C ist in Bild 10 anhand eines Energieniveaudiagramms dargestellt. Wenn der Anfangszustand nicht orientiert ist und die Orientierung des Endzustands nicht detektiert wird, ist der Absorptionsquerschnitt für die einstufige Zweiphotonenabsorption nach Kapitel 3 in der E1-Näherung durch

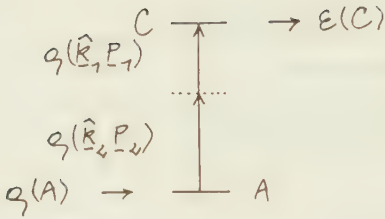


Bild 10
Zweiphotonenabsorption

$$\begin{aligned} b(A(k_1, p_1)(k_2, p_2) \rightarrow C) &= 2\pi A(k_2) A(k_1) \\ &\times \sum_{\lambda} G^{(0\lambda)\lambda(\lambda 0)}(C, E_1, E_1, A; k_2, k_1) \\ &\times F^{(0\lambda)\lambda(\lambda 0)}(C, E_1, E_1, A; \hat{k}_2, p_2, \hat{k}_1, p_1) \end{aligned} \quad (10)$$

gegeben. Die Korrelationskoeffizienten $G^{\lambda} \equiv G^{(0\lambda)\lambda(\lambda 0)}$ sind durch Glg.3.162 mit $(k_c \lambda_2) k_b (\lambda_1 k_a) = (0\lambda)\lambda(\lambda 0)$ gegeben, so dass $k_c + \lambda_2 + \lambda_1 + k_a = k_c + \lambda_2 + k_b = k_b + \lambda_1 + k_a = 2\lambda$ gerade ist. Die Korrelationsfunktion ist nach Glg.3.230 durch

$$\begin{aligned} F^{\lambda} &\equiv F^{(0\lambda)\lambda(\lambda 0)}(C, E_1, E_1, A; \hat{k}_2, p_2, \hat{k}_1, p_1) \\ &= \left(\frac{\sqrt{C+1}}{\sqrt{A+1}} \right)^{2\lambda} (\sqrt{\lambda+1})^{-1} (-1)^{\lambda} \sum_{\mu} (-1)^{\mu} Q_{\mu}^{\lambda}(E_1; \hat{k}_2, p_2) \\ &\quad \times Q_{-\mu}^{\lambda}(E_1; \hat{k}_1, p_1) \end{aligned} \quad (11)$$

gegeben. Das Laborkoordinatensystem wird wie folgt definiert. Die z-Achse wird in Richtung von $\underline{k}_1$ gelegt und die x-z-Ebene durch die von $\underline{k}_1$ und $\underline{k}_2$ aufgespannte Ebene, so dass $\underline{k}_2$ in der Hälfte der x-z-Ebene mit positiver x-Achse liegt. Die Richtung des ersten Strahls ist dann durch $\alpha_1=0$ und $\beta_1=0$ und die des zweiten Strahls durch $\alpha_2=0$ und beliebiges β_2 gegeben, so dass die Korrelationsfunktion Glg.11 nur von β_2 abhängt.

Der Tensorrang λ kann nach Abschnitt 3.1 bzw. 3.5 nur die Werte $\lambda=0,1,2$ annehmen. Zur Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts wird die im Abschnitt 3.5 angegebene Entwicklung der Zweierkorrelationsfunktion nach Stokes-Parametern verwendet. Wegen der Auswahlregeln Tab.9 für die Tensorränge der Polarisationskomponenten der Korrelationsfunktion muss zur Bestimmung der Korrelationskoeffizienten

nur lineare Polarisation in der $(\underline{k}_1, \underline{k}_2)$ -Ebene und senkrecht zur $(\underline{k}_1, \underline{k}_2)$ -Ebene, also in Bezug auf das Laborkoordinatensystem lineare Polarisation in x- und y-Richtung, betrachtet werden, so dass im folgenden $P_2(1)=0=P_2(2)$ gesetzt wird. Die Polarisationskomponenten der Korrelationsfunktionen sind durch

$$F^{(\lambda)\lambda}(\lambda 0)(C, E_1, E_1, A; \vec{E}_\lambda, \vec{E}_\lambda)_{\nu_\lambda \nu_\lambda} = \left(\frac{\sqrt{C+1}}{\sqrt{A+1}} \right)^{1/2} \quad (12)$$

$$\times (\sqrt{\lambda+1})^{-1/2} (-1)^\lambda C^\lambda(E_1)_{\nu_\lambda} C^\lambda(E_1)_{\nu_\lambda} F^\lambda(\beta_\lambda)_{\nu_\lambda \nu_\lambda}$$

mit

$$F^\lambda(\beta_\lambda)_{00} = F^\lambda(\beta_\lambda)_{33} = \alpha_{0,0}^\lambda(\beta_\lambda) \quad (13)$$

$$F^\lambda(\beta_\lambda)_{01} = F^\lambda(\beta_\lambda)_{10} = \sqrt{2} \alpha_{\lambda,0}^\lambda(\beta_\lambda)$$

$$F^\lambda(\beta_\lambda)_{11} = \sqrt{2} (\alpha_{\lambda,\lambda}^\lambda(\beta_\lambda) + \alpha_{\lambda,-\lambda}^\lambda(\beta_\lambda))$$

gegeben, wobei nach Tab.9 den Tensorrängen (λ, λ) folgende Polarisationskomponenten zugeordnet sind:

$$(\lambda, \lambda) = (0, 0) \rightarrow (\nu_\lambda, \nu_\lambda) = (0, 0) \quad (14)$$

$$(\lambda, \lambda) = (1, 1) \rightarrow (\nu_\lambda, \nu_\lambda) = (3, 3)$$

$$(\lambda, \lambda) = (\lambda, \lambda) \rightarrow (\nu_\lambda, \nu_\lambda) = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)$$

Zusammengefasst ergibt sich mit der Abkürzung

$$\begin{aligned} b_{\nu_\lambda \nu_\lambda}^\lambda &= \left\{ \sqrt{2} \pi A(K_\lambda) A(K_\lambda) \left(\frac{\sqrt{C+1}}{\sqrt{A+1}} \right)^{1/2} G^\lambda \right\} \\ &\times \{ (\sqrt{\lambda+1})^{-1/2} (-1)^\lambda C^\lambda(E_1)_{\nu_\lambda} C^\lambda(E_1)_{\nu_\lambda} F^\lambda(\beta_\lambda)_{\nu_\lambda \nu_\lambda} \} \\ &\equiv \tilde{G}^\lambda \tilde{F}^\lambda_{\nu_\lambda \nu_\lambda} \end{aligned} \quad (15)$$

für den Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt Glg.10:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{00} + \sigma_{33} P_3(\lambda) P_3(1) \\ &+ \sigma_{10} P_1(\lambda) + \sigma_{01} P_1(1) + \sigma_{11} P_1(\lambda) P_1(1) \end{aligned} \quad (16)$$

mit

$$b_{00} = b_{00}^0 + b_{00}^4 \quad (17)$$

$$b_{33} = b_{33}^1$$

$$b_{01} = b_{01}^4 = b_{10}^4 = b_{10}$$

$$b_{11} = b_{11}^4 .$$

Die Darstellung Glg.16 des Querschnitts wird im folgenden zur Diskussion der Polarisationsabhängigkeit bei vollständig zirkular und linear in x- oder y-Richtung polarisierten Strahlen verwendet. Vier Typen von Polarisationsexperimenten sind dann möglich:

(c,c): Strahl 2 zirkular und Strahl 1 zirkular polarisiert

(c,l): Strahl 2 zirkular und Strahl 1 linear polarisiert (18)

(l,c): Strahl 2 linear und Strahl 1 zirkular polarisiert

(l,l): Strahl 2 linear und Strahl 1 linear polarisiert.

Zu jedem dieser vier Polarisationsexperimente gibt es vier Kombinationen der Polarisationen:

(c,c): (++), (+-), (-+), (--)

(c,l): (+y), (+x), (-y), (-x) (19)

(l,c): (y+), (y-), (x+), (x-)

(l,l): (yy), (yx), (xy), (xx)

Die sechzehn Querschnitte, welche den Polarisationsmessungen Glg.19 entsprechen, werden mit σ_{++} , ... etc. bezeichnet und haben nach Glg.17 folgende Form:

$$b_{++} = b_{--} = b_{00} + b_{33} \quad (20)$$

$$b_{+-} = b_{-+} = b_{00} - b_{33}$$

$$b_{\pm y} = b_{y\pm} = b_{00} + b_{01}$$

$$b_{\pm x} = b_{x \pm} = b_{00} - b_{01}$$

$$b_{yy} = b_{00} + \frac{1}{2} b_{01} + b_{11}$$

$$b_{xx} = b_{00} - \frac{1}{2} b_{01} + b_{11}$$

$$b_{yx} = b_{xy} = b_{00} - b_{11}$$

wobei $\sigma_{01} = \sigma_{10}$ verwendet wurde.

Die Polarisationskomponenten σ_{00} , σ_{01} , σ_{11} und σ_{33} des Absorptionsquerschnitts können durch Messung von vier linear unabhängigen der sechzehn polarisationsabhängigen Querschnitte experimentell bestimmt werden. Diese Messungen können bei einem festen Polarwinkel β_2 vorgenommen werden, sofern bei diesem Winkel keine der Polarisationskomponenten Glg.17 verschwindet.

Zur Bestimmung der Korrelationskoeffizienten für $\lambda=0, 1, 2$ genügt es nach Glg.17, die Polarisationskomponenten σ_{00} , σ_{33} und σ_{01} oder σ_{11} zu bestimmen. Diese können durch Messung von drei linear unabhängigen polarisationsabhängigen Querschnitten, also z.B. σ_{++} , σ_{+-} und σ_{yx} , bei einem festen Polarwinkel β_2 bestimmt werden: Durch Messung dieser Querschnitte erhält man das folgende reguläre Gleichungssystem

$$b_{++} = b_{00} + b_{33} \quad (21)$$

$$b_{+-} = b_{00} - b_{33}$$

$$b_{yx} = b_{00} - b_{11}$$

und durch Inversion die Polarisationskomponenten des Absorptionsquerschnitts:

$$b_{00} = \frac{1}{2} (b_{++} + b_{+-}) \quad (22)$$

$$b_{33} = \frac{1}{2} (b_{++} - b_{+-})$$

$$b_{11} = \frac{1}{2} (b_{++} - b_{+-}) - b_{yx}.$$

Die Polarisationskomponenten des Absorptionsquerschnitts sind nach Glg.17 lineare Funktionen der Korrelationskoeffizienten, so dass man für diese das folgende Gleichungssystem erhält:

$$\begin{pmatrix} b_{00} \\ b_{11} \\ b_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{F}^0_{00} & \tilde{F}^2_{00} & 0 \\ 0 & \tilde{F}^2_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{F}^1_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{G}^0 \\ \tilde{G}^2 \\ \tilde{G}^1 \end{pmatrix} \quad (23)$$

$$\text{bzw. } \underline{b} = \underline{\tilde{F}} \cdot \underline{\tilde{G}}$$

Das Gleichungssystem Glg.23 ist genau dann regulär, wenn die Determinante der Koeffizientenmatrix $F(\beta_2)$ nicht verschwindet:

$$\text{Det } \tilde{F}(\beta_2) = \tilde{F}^0(\beta_2)_{00} \tilde{F}^1(\beta_2)_{33} \tilde{F}^2(\beta_2)_{11} \neq 0 \quad (24)$$

Mit den expliziten Ausdrücken für die Winkelfunktionen

$$F^0(\beta_2)_{00} = 1 \quad (25)$$

$$F^1(\beta_2)_{33} = \cos \beta_2 \quad (= 0 \text{ für } \beta_2 = \pi/2) \quad (26)$$

$$F^2(\beta_2)_{11} = 1 + \cos^2 \beta_2 \quad (\geq 1 \text{ für alle } \beta_2) \quad (27)$$

folgt, dass die Determinante Glg.24 für alle Winkel $\beta_2 \neq \pi/2$ nicht verschwindet. Die Polarisationsmessungen zur Bestimmung der Korrelationskoeffizienten müssen daher bei einem Winkel $\beta_2 \neq \pi/2$ vorgenommen werden, da sonst der Beitrag proportional zu G^1 verschwindet. Das Gleichungssystem hat obere Dreiecksform und kann daher sofort explizit invertiert werden.

Die Korrelationskoeffizienten G^λ , $\lambda=0,1,2$, können also mit dem oben angegebenen minimalen Satz von drei Polarisationsmessungen bei einem festen Winkel $\beta_2 \neq \pi/2$ zwischen den beiden Strahlen experimentell bestimmt werden.

Ebenso können die Polarisationskomponenten durch Messung eines polarisationsabhängigen Querschnitts bei verschiedenen Winkeln bestimmt werden. Nach Glg.17 sind nur die Querschnitte σ_{++} und σ_{+-} , bei denen beide Strahlen gleich oder entgegengesetzt zirkular polarisiert sind, von allen drei Korrelationskoeffizienten abhängig,

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{++} &= \sigma_{--} \\ \sigma_{+-} &= \sigma_{-+} \end{aligned} \right\} = \tilde{G}^0 \tilde{F}^0 (\beta_2)_{00} \pm \tilde{G}^1 \tilde{F}^1 (\beta_2)_{00} + \tilde{G}^2 \tilde{F}^2 (\beta_2)_{00}, \quad (28)$$

so dass durch Messung eines dieser Querschnitte bei drei oder mehr verschiedenen Polarwinkeln $\beta_2, \beta_2', \beta_2'', \dots$ die drei Korrelationskoeffizienten $G^\lambda, \lambda=0, 1$ und 2 , durch Inversion des Gleichungssystems Glg.28 oder Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden können. Andere Sätze von Messungen zur Bestimmung der Korrelationskoeffizienten durch Untersuchung der Polarisations- und/oder Richtungsabhängigkeit des Zweiphotonenabsorptionsquerschnitts können anhand der Ausdrücke Glg.20 für die polarisationsabhängigen Querschnitte aufgestellt werden.

Für $J_C = J_A \pm 2$ ist der Absorptionsquerschnitt proportional zu $|S_{J_B}|^2$ so dass dieser Parameter durch Messung des Querschnitts bei beliebiger Polarisation und Richtung der Strahlen bestimmt werden kann. Für $J_C = J_A \pm 1$ können die drei atomaren Parameter

$$|S_{J_A}|^2, |S_{J_A \pm 1}|^2, \text{Re}\{S_{J_A} S_{J_A \pm 1}^*\}$$

durch Inversion des i.a. regulären Gleichungssystems Glg.3.191 bestimmt werden, sofern alle drei Korrelationskoeffizienten experimentell bestimmt werden. Für $J_C = J_A$ liefert Glg.3.193 nur drei Gleichungen für die sechs atomaren Parameter. Diese können also durch Messung des Absorptionsquerschnitts Glg.10 nicht bestimmt werden.

Neben der Bestimmung der atomaren Parameter der Zweiphotonenabsorption können die experimentell bestimmten Korrelationskoeffizienten bei bekanntem Drehimpuls des Anfangsniveaus J_A auch zur teilweisen Unterscheidung der fünf möglichen Drehimpulse $J_C = J_A, J_A \pm 1, J_A \pm 2$ des Endniveaus nach dem Ausschlussverfahren verwendet werden. Die Quotienten G^2/G^0 und G^1/G^0 sind für $J_C = J_A \pm 2$ unabhängig von den atomaren Parametern.

tern und durch die geometrischen Koeffizienten R^λ , $\lambda=0, 1$ und 2 festgelegt:

$$G^4 | G^0 = R^4 | R^0 \quad (29)$$

$$G^7 | G^0 = R^7 | R^0. \quad (30)$$

Wenn die Quotienten R^λ/R^0 für die Drehimpulskombinationen (J_A , $J_B=J_A\pm 1$, $J_C=J_A\pm 2$) ausserhalb der experimentellen Fehlerschranken für die Quotienten G^λ/G^0 liegen, können die Drehimpulse $J_C=J_A\pm 2$ des Endniveaus ausgeschlossen werden. Falls $J_C=J_A$ und $J_C=J_A\pm 1$ aus anderen Gründen ausgeschlossen werden können, erlauben die Quotienten Glg. 29 und 30 die Unterscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten $J_C=J_A+2$ und $J_C=J_A-2$.

Die aufeinanderfolgende Absorption zweier Photonen, eines mit dem Wellenvektor $\underline{k}_1$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_1$ beim Übergang aus einem atomaren Anfangsniveau A in ein Zwischenniveau B und eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_2$ beim Übergang aus dem Zwischenniveau B in ein Endniveau C, ist in Bild 11 in einem Energiendiagramm dargestellt.

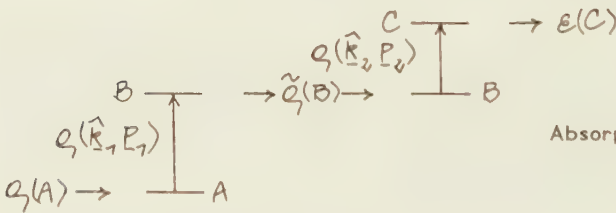


Bild 11
aufeinanderfolgende
Absorption zweier Photonen

veadiagramm dargestellt. Die Orientierung des atomaren Zwischenzustands wird durch die nichtnormierte Dichtematrix $\tilde{\rho}(B)$ beschrieben, die übrigen Bezeichnungen in Bild 11 haben die gleiche Bedeutung wie in Bild 10. Die Zeitentwicklung des atomaren Zwischenzustands im Zeitintervall zwischen den beiden Absorptionsschritten infolge von Wechselwirkungen mit äusseren Fel-

dern und dem Strahlungsfeld, die zu einer Störung der Orientierung des Niveaus B, die im ersten Absorptionsschritt erzeugt wurde, bzw. zu einem Zerfall der Population des Niveaus B führen, kann im Rahmen der Theorie der gestörten Winkelkorrelationen (Steffen und Alder 1975b) für die Wechselwirkung mit äusseren Feldern sowie phänomenologisch mit kinetischen Gleichungen für den Zerfall des Niveaus B (Alder und Winther 1975) behandelt werden und wird im folgenden nicht berücksichtigt. Der nichtnormierte Absorptionsquerschnitt für den zweiten Absorptionsschritt ist nach Abschnitt 3.1 in der E1-Näherung und unter der Bedingung Glg.4, dass die Orientierung des Endzustands nicht detektiert wird, durch

$$b(B(\underline{k}_\nu \underline{p}_\nu) \rightarrow C) = 4\pi A(k_\nu) \times \sum_{\lambda} G^{0\lambda\lambda}(C, E_1, B; k_\nu) F^{0\lambda\lambda}(C, E_1, B; \hat{k}_\nu \underline{p}_\nu) \quad (31)$$

mit dem Korrelationskoeffizienten

$$G^{0\lambda\lambda}(C, E_1, B) = R^{0\lambda\lambda}(J_C J_B) (C \| V_{k_\nu E_1} \| B)^2 \quad (32)$$

und der Korrelationsfunktion

$$F^{0\lambda\lambda}(C, E_1, B; \hat{k}_\nu \underline{p}_\nu) = (4J_C + 1)^{1/2} (4\lambda + 1)^{-1/2} (-1)^\lambda \times \sum_{\mu} (-1)^\mu q_{\lambda-\mu}^\lambda(E_1, \hat{k}_\nu \underline{p}_\nu) \tilde{q}_{-\mu}^\lambda(B) \quad (33)$$

gegeben. Die Dichtetensores des Zwischenzustands sind nach Kapitel 3 unter der Bedingung Glg.2, dass der Anfangszustand nicht orientiert ist, durch

$$\tilde{q}_{\lambda-\mu}^\lambda(B) = 4\pi A(k_1) G^{\lambda\lambda 0}(B, E_1, A; k_1) \times (4J_A + 1)^{-1/2} (4\lambda + 1)^{1/2} q_{\lambda-\mu}^\lambda(E_1, \hat{k}_1 \underline{p}_1) \quad (34)$$

gegeben, wobei der Korrelationskoeffizient

$$G^{\lambda\lambda 0}(B, E_1, A; k_1) = R^{\lambda\lambda 0}(J_B J_A) (B \| V_{k_1 E_1} \| A)^2 \quad (35)$$

ist. Zusammenfassend ergibt sich damit für den Absorptionsquerschnitt Glg.31:

$$b(A(\underline{k}_1 \underline{p}_1) \rightarrow B; B(\underline{k}_\nu \underline{p}_\nu) \rightarrow C) = 4\pi A(k_\nu) A(k_1) \quad (36)$$

$$x \sum_{\lambda} G^{0\lambda\lambda}(C, E_1, B; \hat{K}_2) G^{\lambda\lambda 0}(B, E_1, A; \hat{K}_1) \\ \times F^{(0\lambda)\lambda(\lambda 0)}(C, E_1, E_1, A; \hat{K}_2, \hat{P}_2, \hat{K}_1, \hat{P}_1).$$

Die Korrelationskoeffizienten in Glg.36 haben die gleiche Form wie die Korrelationskoeffizienten für die einstufige Zweiphotonenabsorption im Fall $J_C = J_A \pm 2$, unterscheiden sich aber von diesen durch den atomaren Parameter, Glg.3.196, der für die zweistufige Zweiphotonenabsorption durch das Produkt der Quadrate der reduzierten Matrixelemente für die beiden Übergänge von A nach B und B nach C gegeben ist. Die Korrelationsfunktion in Glg.36 ist identisch mit der Korrelationsfunktion für die einstufige Zweiphotonenabsorption. Aufgrund der Auswahlregeln für die R-Funktionen Glg.3.171 sind die gleichen Kombinationen der Drehimpulse von Anfangs-, Zwischen- und Endniveau erlaubt wie bei der einstufigen Zweiphotonenabsorption,

$$(J_A, J_B = J_A \pm 1, J_C = J_A \pm 2) \quad (37)$$

$$(J_A, J_B = J_A, J_C = J_A \pm 1)$$

$$(J_A, J_B = J_A \pm 1, J_C = J_A \pm 1)$$

$$(J_A, J_B = J_A, J_C = J_A)$$

$$(J_A, J_B = J_A \pm 1, J_C = J_A),$$

so dass für $J_A \geq 2$ insgesamt neun verschiedene Kombinationen von Drehimpulsen erlaubt sind, da bei der zweistufigen Zweiphotonenabsorption über ein bestimmtes Zwischenniveau B nur jeweils ein Zwischendrehimpuls J_B auftritt. Da der Absorptionsquerschnitt für die zweistufige Zweiphotonenabsorption in Bezug auf die Winkelabhängigkeit die gleiche Form hat wie der für die einstufige Zweiphotonenabsorption, gilt alles, was dort über die experimentelle Bestimmung der Korrelationskoeffizienten gesagt wurde, ebenso für die zweistufige Zweiphotonenabsorption. Eine Messung des Absorptionsquerschnitts bei bestimmter Polarisierung und Richtung der beiden Strahlen genügt, um den atomaren Parameter, der proportional zum Produkt der Oszillatorstärken der beiden Übergänge ist, zu bestimmen. Die Messung der Korrelationskoeffizienten $G^{\lambda, \lambda=0, 1, 2}$ kann zur Unterschei-

dung der verschiedenen Drehimpulskombinationen Glg.37 nach dem Ausschlussverfahren verwendet werden, da die Quotienten $G^2/G^0=R^2/R^0$ und $G^1/G^0=R^1/R^0$ unabhängig von dem atomaren Parameter sind. Diejenigen der neun Drehimpulskombinationen, für welche die Quotienten R^λ/R^0 ausserhalb der Fehlerschranken für die experimentellen Quotienten G^λ/G^0 liegen, können ausgeschlossen werden, wobei der Drehimpuls des Anfangsniveaus oder des Zwischen- oder des Endniveaus als bekannt vorausgesetzt wird. Wenn zwei der drei Drehimpulsparameter bekannt sind, vermindert sich die Anzahl der Hypothesen entsprechend.

Neben der ein- und zweistufigen Zweiphotonenabsorption sind noch Zweiphotonenprozesse von Interesse, bei denen anstelle eines oder beider Absorptionsschritte ein oder zwei Emissionen auftreten. Die Winkelkorrelationen für diese Prozesse unterscheiden sich im wesentlichen nur durch Vorzeichenfaktoren für die Korrelationsfunktionen von der für die Zweiphotonenabsorption. Im folgenden werden die Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten zusammen mit Energieniveaudiagrammen aufgeführt. Die Winkelabhängigkeit bei aufeinanderfolgender Emission von zwei Photonen ist der für Anwendungen in der Kernspektroskopie wichtigste Spezialfall (Steffen und Alder 1975a).

Rayleigh- und Ramanstreuung:

Die Streuung eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{Q}_2$ aus einem Primärstrahl mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{P}_1$ beim Übergang

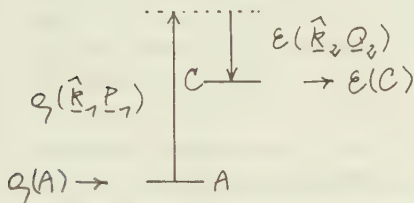


Bild 12
Rayleigh- und
Ramanstreuung

aus einem atomaren Niveau A in ein Niveau C ist in Bild 12 dargestellt. Unter den Bedingungen Glg.2 und 4, dass der Anfangszustand nichtorientiert ist und dass die Orientierung des atomaren Endzustands nicht detektiert wird, ist der Streuquerschnitt nach Abschnitt 3.3 in der E1-Näherung durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_2} (A(\underline{k}_1, \underline{p}_1) \rightarrow C(\underline{k}_2, \underline{p}_2)) = 4\pi E(\underline{k}_2) A(\underline{k}_1) \quad (38)$$

$$\times \sum_{\lambda} G^{(0\lambda)} \lambda(\lambda 0) (C, E_1, E_1, A; \underline{k}_2, \underline{k}_1)$$

$$\times F^{(0\lambda)} \lambda(\lambda 0) (C, E_1, E_1, A; \hat{\underline{k}}_2, \underline{Q}_2, \hat{\underline{k}}_1, \underline{p}_1)$$

gegeben und die Korrelationskoeffizienten durch Glg.3.170. Die gekoppelten reduzierten Matrixelemente unterscheiden sich von denen für die Zweiphotonenabsorption nur durch die Energienenner der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente. Die Korrelationsfunktion unterscheidet sich von Glg.11 abgesehen von der Schreibweise, ε statt ρ und $\underline{Q}$ statt $\underline{p}$, nur durch einen Faktor $E(\underline{Q}_2)$ für die totale Effizienz des Detektors, der bei entsprechender Normierung der experimentellen Zählraten weggelassen werden kann, sowie den Vorzeichenfaktor $(-1)^\lambda$, der zur Folge hat, dass sich die Polarisationskomponente σ_{33} des Streuquerschnitts von dem für die Zweiphotonenabsorption im Vorzeichen unterscheidet.

Fluoreszenz nach Einphotonenabsorption:

Die Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{Q}_2$ beim Übergang aus einem atomaren Niveau B in ein Niveau C, wobei das Niveau B durch Absorption eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_1$ beim Übergang aus einem Niveau A in das Niveau B bevöl-

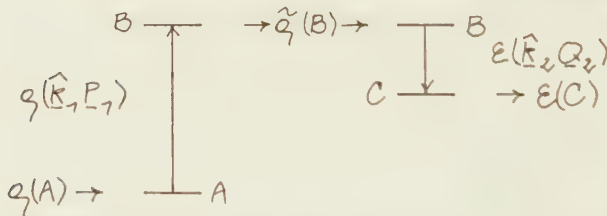


Bild 13

Fluoreszenz
nach Absorption

kert wurde, ist im Bild 13 dargestellt. Die nichtnormierte Dichtematrix $\tilde{\rho}(B)$ beschreibt die Orientierung des atomaren Zwischenzustands, die durch Absorption eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{p}_1$ beim Übergang von A nach B erzeugt wurde. Die Zeitentwicklung des atomaren Zwischenzustands im Zeitintervall zwischen dem Absorptionsschritt und dem Emissionsschritt wird, wie schon bei der zweistufigen Zweiphotonenabsorption, nicht berücksichtigt. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

für die Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{Q}_2$ ist in der E1-Näherung und unter der Bedingung Glg.4, dass die Orientierung des atomaren Endzustands nicht detektiert wird, durch

$$\frac{\alpha W}{\alpha \Omega_{\downarrow}} (B \rightarrow C(\underline{k}_2, \underline{Q}_2)) = 4\pi E(k_2) \quad (39)$$

$$\times \sum_{\lambda} G^{0\lambda\lambda}(C, E_1, B; \underline{k}_{\downarrow}) F^{0\lambda\lambda}(C, E_1, B; \hat{\underline{k}}_{\downarrow}, \underline{Q}_{\downarrow})$$

gegeben, wobei die Korrelationskoeffizienten durch Glg.32, die Korrelationsfunktionen durch

$$F^{0\lambda\lambda}(C, E_1, B; \hat{\underline{k}}_{\downarrow}, \underline{Q}_{\downarrow}) = (4\sqrt{C+1})^{1/4} (2\lambda+1)^{-1/2} \quad (40)$$

$$\times \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \epsilon_{\mu}^{\lambda}(E_1; \hat{\underline{k}}_{\downarrow}, \underline{Q}_{\downarrow}) \tilde{q}_{-\mu}^{\lambda}(B)$$

und die Dichtetensores des atomaren Zwischenzustands durch Glg.34 gegeben sind. Zusammenfassend ergibt sich damit die Übergangswahrscheinlichkeit

$$\frac{\alpha W}{\alpha \Omega_{\downarrow}} (A(\underline{k}_1, \underline{P}_1) \rightarrow B; B \rightarrow C(\underline{k}_2, \underline{Q}_2)) = 4\pi E(k_2) A(k_1) \quad (41)$$

$$\times \sum_{\lambda} G^{0\lambda\lambda}(C, E_1, B; \underline{k}_{\downarrow}) G^{\lambda\lambda 0}(B, E_1, A; \underline{k}_1)$$

$$\times F^{(0\lambda)\lambda}(\lambda 0)(C, E_1, E_1, A; \hat{\underline{k}}_{\downarrow}, \underline{Q}_{\downarrow}, \hat{\underline{k}}_1, \underline{P}_1)$$

Der zweite Korrelationskoeffizient ist mit Glg.32 und die Korrelationsfunktion mit der für die Rayleigh- und Ramanstreuung identisch. Die Dichtetensores in Glg.40 sind auf den Absorptionsquerschnitt Glg.8 normiert, so dass die Übergangswahrscheinlichkeit Glg.41 die Dimension Absorptionsquerschnitt pro Zeiteinheit hat. Die Winkelabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit Glg.41 ist die gleiche wie bei Rayleigh- und Ramanstreuung.

Einstufige Zweiphotonenemission:

Die gleichzeitige Emission zweier Photonen, eines mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{Q}_2$ und eines mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{Q}_1$, beim Übergang aus einem atomaren Niveau A in ein Niveau C ist im Bild 14 in einem Energieniveaudiagramm dargestellt. Unter den Bedingungen Glg.2 und 4 ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit nach Abschnitt 3.3 in der E1-Näherung durch

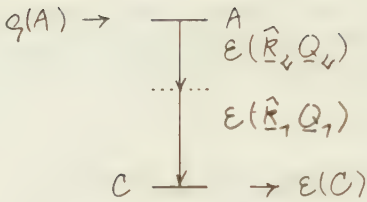


Bild 14
Zweiphotonenemission

$$\frac{\alpha^2 W}{\alpha \Omega_1 \alpha \Omega_2} (A \rightarrow C(k_1, Q_1)(k_2, Q_2)) = 2\pi E(k_2) E(k_1) \quad (42)$$

$$\times \sum_{\lambda} G(\lambda) \lambda(\lambda) (C, E_1, E_1, A; k_1, k_2)$$

$$\times F(\lambda) \lambda(\lambda) (C, E_1, E_1, A; \hat{k}_1, Q_1, \hat{k}_2, Q_2)$$

gegeben, die Korrelationskoeffizienten durch Glg.3.170. Die gekoppelten reduzierten Matrixelemente unterscheiden sich von denen für die Zweiphotonenabsorption durch die Energienenner der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente. Die Korrelationsfunktion unterscheidet sich von der Korrelationsfunktion Glg.11 nur durch die Schreibweise, ε statt ρ und Q_1 bzw. Q_2 statt P_1 bzw. P_2 , und die Faktoren $E(Q_1)$ bzw. $E(Q_2)$ für die Gesamttempfindlichkeiten der beiden polarisationsempfindlichen Detektoren, die bei geeigneter Normierung der Zählraten weggelassen werden können.

Zweiphotonenkaskadenemission:

Die Emission eines Photons mit Wellenvektor k_2 und Polarisation Q_2 beim Übergang aus einem atomaren Niveau B in ein Niveau C, wobei das Niveau B durch Emission eines Photons mit Wellenvektor k_1 und Polarisation Q_1 beim Übergang aus einem Niveau A in das Niveau B bevölkert wurde, ist im

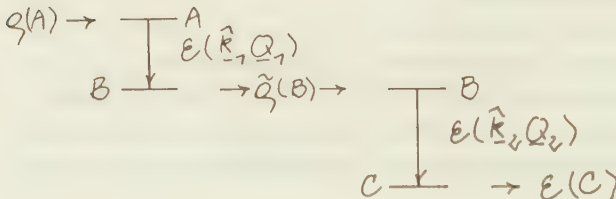


Bild 15
Zweiphotonen-
kaskadenemission

Bild 15 dargestellt. Die nichtnormierte Dichtematrix $\tilde{\rho}(B)$ beschreibt die Orientierung des atomaren Restsystems nach Detektion eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{Q}_1$, welches beim Übergang von A nach B emittiert wurde. Die Zeitentwicklung des atomaren Zwischenzustands im Zeitintervall zwischen den beiden Emissionsschritten wird nicht berücksichtigt. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{Q}_2$ ist nach Abschnitt 3.2 in der E1-Näherung und unter der Bedingung Glg.2, dass die Orientierung des atomaren Endzustands nicht detektiert wird, durch

$$\frac{dW}{d\Omega_2} (B \rightarrow C(\underline{k}_2, \underline{Q}_2)) = 4\pi E(\underline{k}_2) \quad (43)$$

$$\times \sum_{\lambda} G^{0\lambda\lambda}(C, E1, B; \underline{k}_2) F^{0\lambda\lambda}(C, E1, B; \hat{\underline{k}}_2, \underline{Q}_2)$$

gegeben, der Korrelationskoeffizient durch Glg.32 und die Korrelationsfunktion durch Glg.40. Die Dichtensoren des atomaren Zwischenzustands sind durch

$$\tilde{\rho}_{\mu}^{\lambda}(B) = 4\pi E(\underline{k}_1) G^{\lambda\lambda 0}(B, E1, A; \underline{k}_1) \quad (44)$$

$$\times (2J_A + 1)^{-1/2} (2\lambda + 1)^{-1/2} (-1)^{\lambda} E_{\mu}^{\lambda}(E1; \hat{\underline{k}}_1, \underline{Q}_1)$$

gegeben. Zusammenfassend ergibt sich damit die Übergangswahrscheinlichkeit

$$\frac{d^2W}{d\Omega_1 d\Omega_2} (A \rightarrow B(\underline{k}_1, \underline{Q}_1); B \rightarrow C(\underline{k}_2, \underline{Q}_2)) = (4\pi)^2 E(\underline{k}_2) E(\underline{k}_1) \quad (45)$$

$$\times \sum_{\lambda} G^{0\lambda\lambda}(C, E1, B; \underline{k}_2) G^{\lambda\lambda 0}(B, E1, A; \underline{k}_1)$$

$$\times F^{0\lambda\lambda}(\lambda 0)(C, E1, E1, A; \hat{\underline{k}}_2, \underline{Q}_2, \hat{\underline{k}}_1, \underline{Q}_1)$$

Dabei ist der zweite Korrelationskoeffizient durch Glg.35 gegeben und die Korrelationsfunktion in Glg.45 ist identisch mit der für die einstufige Zweiphotonenemission. Die Dichtensoren des atomaren Zwischenzustands Glg.44 sind auf die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit normiert, so dass die Übergangswahrscheinlichkeit Glg.45 die Dimension einer Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit im Quadrat hat. Zwischen ein- und zweistufiger Zweiphotonenemission bestehen die gleichen Beziehungen wie zwischen ein- und zweistufiger Zweiphotonenabsorption.

4.1.3 Dreiphotonenprozesse

Die gleichzeitige Absorption von drei Photonen, eines aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{p}_1$, eines aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{p}_2$ und eines aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ und Polarisation $\underline{p}_3$ beim Übergang aus einem atomaren Niveau A in ein

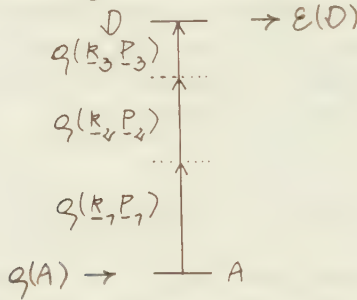


Bild 16
Dreiphotonenabsorption

Niveau D ist im Bild 16 anhand eines Energieniveaudiagramms dargestellt. Wenn der Anfangszustand nicht orientiert ist, Glg.2, und die Orientierung des Endzustands nicht detektiert wird, Glg.4, ist der Absorptionsquerschnitt für die einstufige Dreiphotonenabsorption nach Abschnitt 3.3 in der E1-Näherung durch

$$\begin{aligned} & b(A(\underline{k}_1, \underline{p}_1)(\underline{k}_2, \underline{p}_2)(\underline{k}_3, \underline{p}_3) \rightarrow D) = 4\pi A(\underline{k}_3)A(\underline{k}_2)A(\underline{k}_1) \\ & \times \sum_{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} G(0\lambda_3)\lambda_3(\lambda_2)\lambda_1(\lambda_1 0)(D, E_1, E_1, E_1, A; \underline{k}_3, \underline{k}_2, \underline{k}_1) \\ & \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1 F(0\lambda_3)\lambda_3(\lambda_2)\lambda_1(\lambda_1 0)(D, E_1, E_1, E_1, A; \hat{\underline{k}}_3, \hat{\underline{p}}_3, \hat{\underline{k}}_2, \hat{\underline{p}}_2, \hat{\underline{k}}_1, \hat{\underline{p}}_1) \end{aligned} \quad (46)$$

gegeben, wobei die Korrelationskoeffizienten

$$G \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1 \equiv G(0\lambda_3)\lambda_3(\lambda_2)\lambda_1(\lambda_1 0)(D, E_1, E_1, E_1, A; \underline{k}_3, \underline{k}_2, \underline{k}_1) \quad (47)$$

durch Glg.3.197 mit $(k_d \lambda_3)k_c(\lambda_2)k_b(\lambda_1 k_a) = (0\lambda_3)\lambda_3(\lambda_2)\lambda_1(\lambda_1 0)$ und die Korrelationsfunktionen durch

$$\begin{aligned} & F \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1 \equiv F(0\lambda_3)\lambda_3(\lambda_2)\lambda_1(\lambda_1 0)(D, E_1, E_1, E_1, A; \hat{\underline{k}}_3, \hat{\underline{p}}_3, \hat{\underline{k}}_2, \hat{\underline{p}}_2, \hat{\underline{k}}_1, \hat{\underline{p}}_1) \\ & = \left(\frac{4J_D + 7}{4J_A + 7} \right)^{1/2} (2\lambda_3 + 7)^{-1/2} (2\lambda_2 + 7)^{-1/2} \end{aligned} \quad (48)$$

$$\sum_{\mu_3 \mu_4 \mu_1} (\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1) Q_{\mu_3}^{\lambda_3}(E_1, \vec{k}_3, P_3) Q_{\mu_4}^{\lambda_2}(E_2, \vec{k}_4, P_4) Q_{\mu_1}^{\lambda_1}(E_3, \vec{k}_1, P_1)$$

gegeben sind. Die Tensorränge $(\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1)$ können aufgrund der Auswahlre-

Tabelle 11: Erlaubte Tensorränge

λ_3	0	0	1	1	1	0	2	2	1	1	2	2	2	1	2
λ_2	0	1	0	1	1	2	0	2	1	2	1	2	1	2	2
λ_1	0	1	1	0	1	2	2	0	2	1	1	1	2	2	2
$\lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1$	0	2	2	2	3	4	4	4	4	4	4	5	5	5	6

geln für die R-Funktionen nur die in Tab.11 angegebenen Werte annehmen. Bei elf der fünfzehn Tensorrangkombinationen ist die Summe der Tensorränge gerade, bei den übrigen vier ungerade. Für die Kombinationen von Tensorrängen, bei denen ein Tensorrang verschwindet, vereinfachen sich die R-Funktionen und die Korrelationsfunktionen. Die Anzahl der atomaren Parameter, von denen die Korrelationskoeffizienten linear abhängen, ist in Tab.7 angegeben. Eine entsprechende Anzahl linear unabhängiger Korrelationskoeffizienten muss experimentell bestimmt werden, um alle atomaren Parameter bestimmen zu können. Bei nichtorientiertem Anfangszustand und ohne Detektion der Orientierung des Endzustands können nach Tab.7 und Tab.11 nur für $J_D = J_A \pm 3$ und $J_D = J_A \pm 2$ alle atomaren Parameter durch Messung der Winkelabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts bestimmt werden.

Neben der Bestimmung der atomaren Parameter der Dreiphotonenabsorption können die experimentell bestimmten Korrelationskoeffizienten bei bekanntem Drehimpuls des Anfangsniveaus J_A auch zur teilweisen Unterscheidung der sieben möglichen Drehimpulse $J_D = J_A, J_A \pm 1, J_A \pm 2$ und $J_A \pm 3$ des Endniveaus nach dem Ausschlussverfahren verwendet werden. Die Quotienten $G^{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} / G^{000}$ sind für $J_D = J_A \pm 3$ unabhängig von dem atomaren Parameter und durch die geometrischen Koeffizienten $R^{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} / R^{000}$ festgelegt:

$$G^{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} / G^{000} = R^{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} / R^{000}.$$

Wenn die Quotienten $R^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1} / R^{000}$ für die Drehimpulskombinationen $(J_A, (J_B, J_C) = (J_A \pm 1, J_A \pm 2), J_D = J_A \pm 3)$ ausserhalb der experimentellen Fehlerschranken für die Quotienten $G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1} / G^{000}$ liegen, können die Drehimpulse $J_D = J_A \pm 3$ des Endniveaus ausgeschlossen werden. Falls die Drehimpulse $J_D = J_A \pm 2$, $J_A \pm 1$ und J_A aus anderen Gründen ausgeschlossen werden können, erlauben die Quotienten Glg.49 die Unterscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten $J_D = J_A + 3$ und $J_D = J_A - 3$. Wenn die beiden Drehimpulse $J_D = J_A \pm 3$ anhand der Quotienten ausgeschlossen werden können, bleiben noch die fünf Möglichkeiten $J_D = J_A$, $J_A \pm 1$ und $J_A \pm 2$. Wenn neben sechs linear unabhängigen Korrelationskoeffizienten (für den Fall $J_D = J_A \pm 2$) noch weitere Korrelationskoeffizienten $G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}$ experimentell bestimmt werden, können die unter der Annahme $J_D = J_A \pm 2$ bestimmten atomaren Parameter dazu verwendet werden, um die übrigen Korrelationskoeffizienten zu berechnen. Falls die so berechneten Werte für die Korrelationskoeffizienten ausserhalb der Fehlerschranken für die entsprechenden experimentellen Korrelationskoeffizienten liegen, können die Drehimpulse $J_D = J_A \pm 2$ ausgeschlossen werden. Falls $J_D = J_A$ und $J_A \pm 1$ aus anderen Gründen ausgeschlossen werden können, erlaubt der Vergleich zwischen berechneten und experimentell bestimmten Korrelationskoeffizienten die Unterscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten $J_D = J_A + 2$ und $J_D = J_A - 2$.

Das Laborkoordinatensystem wird wie folgt definiert. Die z-Achse wird in Richtung von $\underline{k}_1$ gelegt und die x-z Ebene durch die von $\underline{k}_1$ und $\underline{k}_2$ aufgespannte Ebene, so dass $\underline{k}_2$ in der Hälfte der x-z Ebene mit positiver x-Achse liegt. Die Polarwinkel des ersten Strahls sind dann $(\alpha_1=0, \beta_1=0)$, die des zweiten Strahls $(\alpha_2=0, \beta_2)$ und die des dritten Strahls (α_3, β_3) , so dass die Richtungen der drei Strahlen durch β_2 und β_3 sowie α_3 beschrieben werden. Lineare Polarisation in x- bzw. y-Richtung ist für die Strahlen eins und zwei dadurch definiert, dass der Polarisationsvektor parallel bzw. senkrecht zur von den beiden Wellenvektoren aufgespannten Ebene steht. Der Strahl drei ist linear x- bzw. y-polarisiert, wenn der Polarisationsvektor nach Drehung des Wellenvektors in die von $\underline{k}_1$ und $\underline{k}_2$ aufgespannte Ebene parallel bzw. senkrecht zu dieser steht. Mit der Darstellung der E1-Strahlungsparameter als lineare Funktion der Stokesparameter ergibt sich

die Darstellung der Korrelationsfunktion als lineare Funktion der Stokesparameter und deren Produkte, wobei die Polarisationskomponenten der Korrelationsfunktionen durch

$$F(0\lambda_3)\lambda_3(\lambda_4)\lambda_1(\lambda_1 0)(D, E, E, E, A, \hat{K}_3, \hat{K}_4, \hat{K}_1)_{\nu_3 \nu_4 \nu_1} \quad (50)$$

$$= \left(\frac{\sqrt{D+1}}{\sqrt{A+1}}\right)^{1/2} (\sqrt{\lambda_3+1})^{1/2} (\sqrt{\lambda_1+1})^{1/2} C^{\lambda_3}(E)_{\nu_3} C^{\lambda_4}(E)_{\nu_4}$$

$$\times C^{\lambda_1}(E)_{\nu_1} F^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(\beta_4 \beta_3 \alpha_3)_{\nu_3 \nu_4 \nu_1}$$

gegeben sind. Die erlaubten Polarisationskomponenten der nach Tab.11 erlaubten Tensorränge können aus Tab.10 abgelesen werden. Die Winkel-funktionen zu den siebenundzwanzig Polarisationskombinationen lassen sich nach Abschnitt 3.5.3 in acht Klassen aufteilen und sind für das oben beschriebene Laborkoordinatensystem im Anhang 4 explizit aufgeführt. Mit den Abkürzungen

$$G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}_{\nu_3 \nu_4 \nu_1} = \left\{ \sqrt{\pi} A(K_3) A(K_4) A(K_1) \left(\frac{\sqrt{D+1}}{\sqrt{A+1}}\right)^{1/2} G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1} \right. \quad (51)$$

$$\times \left\{ (\sqrt{\lambda_3+1})^{1/2} (\sqrt{\lambda_1+1})^{1/2} C^{\lambda_3}(E)_{\nu_3} C^{\lambda_4}(E)_{\nu_4} C^{\lambda_1}(E)_{\nu_1} \right.$$

$$\left. \times F^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(\beta_4 \beta_3 \alpha_3)_{\nu_3 \nu_4 \nu_1} \right\}$$

$$\equiv G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1} F^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(\beta_4 \beta_3 \alpha_3)_{\nu_3 \nu_4 \nu_1} \quad (52)$$

$$G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}_{\nu_3 \nu_4 \nu_1} = \sum_{(\lambda_3, \lambda_4, \lambda_1)} G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}_{\nu_3 \nu_4 \nu_1} \quad (53)$$

wobei die Kombinationen der Tensorränge $(\lambda_3, \lambda_4, \lambda_1)$ in Glg.53 die nach Tab.10 und 11 erlaubten Werte durchlaufen, ergibt sich zusammenfassend folgende Darstellung für die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit des Dreiphotonenabsorptionsquerschnitts Glg.46:

$$\sigma = \sigma_g + \sigma_u \quad (54)$$

$$\begin{aligned} \sigma_g = & b_{000} + b_{111} P_1(3) P_1(4) P_1(1) \\ & + b_{001} P_1(1) + b_{010} P_1(4) + b_{100} P_1(3) \\ & + b_{011} P_1(4) P_1(1) + b_{101} P_1(3) P_1(1) + b_{110} P_1(3) P_1(4) \\ & + b_{033} P_3(4) P_3(1) + b_{303} P_3(3) P_3(1) + b_{330} P_3(3) P_3(4) \\ & + b_{133} P_1(3) P_3(4) P_3(1) + b_{313} P_3(3) P_1(4) P_3(1) + b_{331} P_3(3) P_3(4) P_1(1) \\ & + b_{333} P_3(3) P_3(4) P_3(1) \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \sigma_u = & b_{333} P_3(3) P_3(4) P_3(1) \\ & + b_{003} P_3(1) + b_{030} P_3(4) + b_{300} P_3(3) \\ & + b_{031} P_3(4) P_1(1) + b_{013} P_1(4) P_3(1) \\ & + b_{301} P_3(3) P_1(1) + b_{103} P_1(3) P_3(1) \\ & + b_{310} P_3(3) P_1(4) + b_{130} P_1(3) P_3(4) \\ & + b_{311} P_3(3) P_1(4) P_1(1) + b_{131} P_1(3) P_3(4) P_1(1) \\ & + b_{113} P_1(3) P_1(4) P_3(1) \end{aligned} \quad (56)$$

In Glg. 55 und 56 wurden die Beiträge proportional zu den Stokesparametern P_2 für $\chi=\pi/4$ und $3\pi/4$ weggelassen und nur die Beiträge proportional zu den Stokesparametern P_1 für $\chi=0$ und $\pi/2$ aufgeführt. Der Absorptionsquerschnitt σ lässt sich in zwei Beiträge σ_g und σ_u aufteilen. Die Polarisations-

tionskomponenten, die in σ_g auftreten, enthalten nur Beiträge mit $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ gerade, die in σ_u nur Beiträge mit $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ ungerade.

Die Beiträge Glg.51 zu den Polarisationskomponenten des Absorptionsquerschnitts unterscheiden sich nach Glg.50 durch ihre Abhängigkeit von den drei Winkeln α_3 , β_3 und β_2 . Die Darstellung Glg.54-56 des Dreiphotonenabsorptionsquerschnitts wird im folgenden zur Diskussion der Polarisationsabhängigkeit bei vollständig zirkular und linear in x- oder y-Richtung polarisierten Strahlen verwendet. Acht Typen von Polarisationsexperimenten sind dann möglich. Diese werden mit (p_3, p_2, p_1) bezeichnet, wobei p_3 , p_2 und p_1 die Polarisation ($p=c$ für zirkular oder $p=l$ für linear) von Strahl 3, 2 und 1 angibt:

$$\begin{aligned} (p_3, p_2, p_1) = & (c, c, c), \\ & (c, c, l), (c, l, c), (l, c, c) \\ & (c, l, l), (l, c, l), (l, l, c), \\ & (l, l, l). \end{aligned} \quad (57)$$

Ein vollständig zirkular bzw. linear in x- oder y-Richtung polarisierter Strahl ist durch einen einzigen Stokesparameter, P_3 bzw. P_1 , charakterisiert, der die Werte ± 1 annehmen kann. Zu jedem der acht Typen von Polarisationsexperimenten gibt es daher acht verschiedene Kombinationen von Stokesparametern,

$$(+++), (++-), (+-+), (-++), (+--), (-+-), (---), (---) \quad (58)$$

die im folgenden mit (q_3, q_2, q_1) bezeichnet werden, wobei q_3 , q_2 und q_1 den Wert des Stokesparameters für den Strahl 3, 2 und 1 angibt, also $q=\pm 1$ für $P_3=\pm 1$, d.h. rechts/links zirkuläre Polarisation und $q=y/x$ für $P_1=\pm 1$, d.h. y/x lineare Polarisation. Die entsprechenden experimentellen Querschnitte werden mit

$$b_{q_3 q_2 q_1}(\alpha_3 \beta_3 \beta_2) \text{ oder } b_{q_3 q_2 q_1} \text{ bezeichnet.} \quad (59)$$

Die durch Glg.54-56 gegebene lineare Beziehung zwischen den experimentellen polarisationsabhängigen Querschnitten Glg.59 und den Polarisationskomponenten der Querschnitte Glg.53 lässt sich mit diesen Bezeichnungen über-

sichtlich in Matrixschreibweise darstellen. Dazu werden die je acht Querschnitte zu jedem der acht Typen von Polarisationsexperimenten zu einem Spaltenvektor zusammengefasst,

$$\underline{b}_{p_3 p_4 p_1}^{exp.} = (b_{q_3 q_4 q_1})^T \quad (60)$$

wobei die acht Zeilen des Spaltenvektors Glg.60 in der Reihenfolge Glg.58 angeordnet werden. Die acht experimentellen Querschnitte zu einem der acht Typen von Polarisationsexperimenten sind lineare Funktionen von je acht der siebenundzwanzig Polarisationskomponenten:

$$b_{q_3 q_4 q_1} = b_{000} \quad (61)$$

$$+ P_{r_3} b_{r_3 00} + P_{r_4} b_{0 r_4 0} + P_{r_1} b_{00 r_1}$$

$$+ P_{r_3} P_{r_4} b_{r_3 r_4 0} + P_{r_3} P_{r_1} b_{r_3 0 r_1} + P_{r_4} P_{r_1} b_{0 r_4 r_1}$$

$$+ P_{r_3} P_{r_4} P_{r_1} b_{r_3 r_4 r_1}$$

wobei $v=3$ für $p=c$ und $v=1$ für $p=l$. Die Polarisationskomponenten Glg.53 des Querschnitts werden zu einem Spaltenvektor

$$\underline{b}_{p_3 p_4 p_1}^{theo.} = (b_{r_3 r_4 r_1})^T \quad (62)$$

zusammengefasst, wobei die acht Zeilen des Spaltenvektors Glg.62 in der Reihenfolge Glg.61 angeordnet werden. Die Beziehung zwischen den experimentellen Absorptionsquerschnitten Glg.59 und den Polarisationskomponenten des Absorptionsquerschnitts Glg.53 lautet

$$\underline{b}_{p_3 p_4 p_1}^{exp.} = A \underline{b}_{p_3 p_4 p_1}^{theo.} \quad (63)$$

wobei die Matrix A durch die Werte der Stokesparameter und deren Produkte in Glg.61 gegeben ist. Die Matrix A ist symmetrisch und proportional zu ihrer eigenen Inversen:

$$A^{-1} = A/8 \quad (64)$$

$$A = \begin{pmatrix} + & + & + & + & + & + & + & + \\ + & + & + & - & + & - & - & - \\ + & + & - & + & - & + & - & - \\ + & - & + & + & - & - & + & - \\ + & + & - & - & - & - & + & + \\ + & - & + & - & - & + & - & + \\ + & - & - & + & + & - & - & + \\ + & - & - & - & + & + & + & - \end{pmatrix} \quad (65)$$

Durch Messung der vierundsechzig polarisationsabhängigen Querschnitte können somit alle siebenundzwanzig Polarisationskomponenten des Querschnitts durch Inversion von Glg.63 experimentell bestimmt werden. Offensichtlich genügt es, siebenundzwanzig linear unabhängige Querschnitte experimentell zu bestimmen. Da jedoch jeder der Spaltenvektoren Glg.62 eine Polarisationskomponente enthält, die in den übrigen Spaltenvektoren nicht enthalten ist, muss zu jedem der acht Polarisierungstypen mindestens ein Querschnitt gemessen werden, so dass durch die Beschränkung auf siebenundzwanzig der vierundsechzig Querschnitte keine wesentliche Reduktion des experimentellen Aufwandes erzielt werden kann. Ausserdem können die redundanten Querschnittsmessungen zur Kontrolle der experimentellen Genauigkeit sowie mittels der Polarisationskomponente σ_{000} zur Normierung der Querschnitte für verschiedene Polarisationsexperimente relativ zueinander verwendet werden.

Der Beitrag σ_U zum Absorptionsquerschnitt verschwindet, wenn die gekoppelten reduzierten Matrixelemente reell sind, also wenn sich die drei Frequenzen k_1 , k_2 , k_3 und die Summen k_1+k_2 , k_1+k_3 , k_2+k_3 dieser Frequenzen genügend von den atomaren Übergangsfrequenzen unterscheiden, so dass Dämpfungsterme in den Energienennern vernachlässigt werden können. Nach Glg.53 verschwinden dann alle Polarisationskomponenten, die den Index 3 einmal oder dreimal enthalten. Die polarisationsabhängigen Querschnitte enthalten dann nur Beiträge, die von der zirkularen Polarisation einer geraden Anzahl von Strahlen, also von der zirkularen Polarisation von je zwei Strahlen oder aber keines Strahls abhängen. Für Polarisationsexperimente vom Typ (l,l,l) gilt daher weiterhin die Beziehung Glg.63, während

sich für die übrigen sieben Polarisationsstypen der Spaltenvektor Glg.62 durch Wegstreichen der je vier verschwindenden Zeilen zu einem vierzeiligen Spaltenvektor vereinfacht und die Matrix Glg.65 durch Wegstreichen der entsprechenden Spalten zu einer 8*4 Matrix. Durch Zusammenfassen identischer Zeilen ergeben sich dann die folgenden sieben vierdimensionalen Gleichungssysteme

$$\underline{b}_{p_3 p_2 p_1}^{exp.} = B \underline{b}_{p_3 p_2 p_1}^{theo.} \quad (66)$$

$$B = \begin{pmatrix} + & + & + & + \\ + & + & - & - \\ + & - & + & - \\ + & - & - & + \end{pmatrix} \quad (67)$$

$$\underline{b}_{ccc}^{exp.} = (b_{\pm\pm\pm}, b_{\pm\pm\bar{\pm}}, b_{\pm\bar{\pm}\pm}, b_{\bar{\pm}\pm\pm})^T \quad (68)$$

$$\underline{b}_{ccc}^{theo.} = (b_{000}, b_{330}, b_{303}, b_{033})^T \quad (69)$$

$$\underline{b}_{cce}^{exp.} = (b_{\pm\pm y}, b_{\pm\bar{\pm} y}, b_{\pm\pm x}, b_{\pm\bar{\pm} x})^T \quad (70)$$

$$\underline{b}_{cce}^{theo.} = (b_{000}, b_{330}, b_{001}, b_{331})^T \quad (71)$$

$$\underline{b}_{cec}^{exp.} = (b_{\pm y\pm}, b_{\pm y\bar{\pm}}, b_{\pm x\pm}, b_{\pm x\bar{\pm}})^T \quad (72)$$

$$\underline{b}_{cec}^{theo.} = (b_{000}, b_{010}, b_{303}, b_{313})^T \quad (73)$$

$$\underline{b}_{ecc}^{exp.} = (b_{y\pm\pm}, b_{y\pm\bar{\pm}}, b_{x\pm\pm}, b_{x\pm\bar{\pm}})^T \quad (74)$$

$$\underline{b}_{ecc}^{theo.} = (b_{000}, b_{100}, b_{033}, b_{133})^T \quad (75)$$

$$\underline{b}_{-lcl}^{exp.} = (b_{yy\pm}, b_{yx\pm}, b_{xy\pm}, b_{xx\pm})^T \quad (76)$$

$$\underline{b}_{-lcl}^{theo.} = (b_{000}, b_{100}, b_{010}, b_{110})^T \quad (77)$$

$$\underline{b}_{-lcl}^{exp.} = (b_{y\pm y}, b_{y\pm x}, b_{x\pm y}, b_{x\pm x})^T \quad (78)$$

$$\underline{b}_{-lcl}^{theo.} = (b_{000}, b_{100}, b_{001}, b_{101})^T \quad (79)$$

$$\underline{b}_{-ccl}^{exp.} = (b_{\pm yy}, b_{\pm yx}, b_{\pm xy}, b_{\pm xx})^T \quad (80)$$

$$\underline{b}_{-ccl}^{theo.} = (b_{000}, b_{010}, b_{001}, b_{011})^T \quad (81)$$

Die Koeffizientenmatrix Glg.67 ist symmetrisch und proportional zu ihrer eigenen Inversen:

$$\underline{B}^{-1} = \underline{B}/4 \quad (82)$$

Die Querschnitte vom Typ (dll), (lcl) und (llc) enthalten zusammen die gleichen Polarisationskomponenten wie die Querschnitte vom Typ (lll). Die Querschnitte vom Typ (ccl), (clc) und (lcc) enthalten zusammen die gleichen Polarisationskomponenten wie die vom Typ (ccc) und weitere, die nicht in den Querschnitten vom Typ (ccc) enthalten sind. Durch Messung von insgesamt zwanzig Querschnitten, acht vom Typ (lll) und je vier vom Typ (ccl), (clc) und (lcc), oder vierzehn linear unabhängigen davon können alle vierzehn Polarisationskomponenten von σ_g experimentell bestimmt werden. Messungen mit einer ungeraden Anzahl von zirkular polarisierten Strahlen dagegen liefern weniger Information, da die entsprechenden Querschnitte nur von einem Teil der vierzehn Polarisationskomponenten abhängt.

Die vierzehn Polarisationskomponenten von σ_g sind nach Glg.53 und 55 lineare Funktionen der elf Korrelationskoeffizienten, für welche $\lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1$ gerade ist. Die dreizehn Polarisationskomponenten von σ_u dagegen sind lineare Funktionen der übrigen vier Korrelationskoeffizienten, für welche $\lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1$ ungerade ist. Die elf Korrelationskoeffizienten für $\lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1$ gerade

können durch Inversion eines linearen Gleichungssystems aus elf der vierzehn experimentell bestimmten Polarisationskomponenten für einen festen Satz von Winkeln α_3 , β_3 und β_2 bestimmt werden. Es ergeben sich folgende lineare Gleichungssysteme:

$$\begin{pmatrix} b_{000} \\ b_{011} \\ b_{101} \\ b_{110} \\ b_{111} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{F}_{000} & \tilde{F}_{002} & \tilde{F}_{004} & \tilde{F}_{006} & \tilde{F}_{008} \\ 0 & \tilde{F}_{020} & 0 & 0 & \tilde{F}_{022} \\ 0 & 0 & \tilde{F}_{200} & 0 & \tilde{F}_{202} \\ 0 & 0 & 0 & \tilde{F}_{220} & \tilde{F}_{222} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{F}_{224} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{G}_{000} \\ \tilde{G}_{022} \\ \tilde{G}_{202} \\ \tilde{G}_{220} \\ \tilde{G}_{222} \end{pmatrix} \quad (83)$$

$$\begin{pmatrix} b_{033} \\ b_{133} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{F}_{011} & \tilde{F}_{211} \\ \tilde{F}_{033} & \tilde{F}_{233} \\ 0 & \tilde{F}_{333} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{G}_{011} \\ \tilde{G}_{211} \end{pmatrix} \quad (84)$$

$$\begin{pmatrix} b_{303} \\ b_{313} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{F}_{101} & \tilde{F}_{121} \\ \tilde{F}_{303} & \tilde{F}_{323} \\ 0 & \tilde{F}_{333} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{G}_{101} \\ \tilde{G}_{121} \end{pmatrix} \quad (85)$$

$$\begin{pmatrix} b_{330} \\ b_{331} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{F}_{110} & \tilde{F}_{112} \\ \tilde{F}_{330} & \tilde{F}_{332} \\ 0 & \tilde{F}_{334} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{G}_{110} \\ \tilde{G}_{112} \end{pmatrix} \quad (86)$$

$$b_{2W} \underline{\underline{b}} = \tilde{\underline{\underline{F}}} \cdot \tilde{\underline{\underline{G}}}$$

Die Koeffizientenmatrizen $\tilde{\underline{\underline{F}}}$ haben obere Dreiecksform und sind daher genau dann regulär, wenn die Diagonalelemente nicht verschwinden. Die Inversion der Gleichungssysteme kann dann leicht explizit durchgeführt werden. Die elf Korrelationskoeffizienten können also durch Messung der zwanzig polari-

sationsabhängigen Querschnitte bei einem festen Satz von Winkeln experimentell bestimmt werden, wenn diese so gewählt werden, dass die elf Diagonalelemente bzw. die entsprechenden Winkelfunktionen bei diesen Winkeln nicht verschwinden. Für sechs der elf Winkelfunktionen ist einer der drei Tensorränge gleich null, so dass die Winkelfunktion nur noch vom Winkel β zwischen den übrigen beiden Strahlen abhängt. Das Diagonalelement, für welches alle drei Tensorränge verschwinden, ist eine Konstante. Ebenso vereinfachen sich die Winkelfunktionen, wenn zwei Strahlen parallel oder antiparallel sind. Diese sind dann nur noch vom Winkel β zwischen den beiden Richtungen abhängig und verschwinden ebenfalls nur für spezielle Werte von β , so dass die Korrelationskoeffizienten auch bei einer Anordnung mit zwei parallelen oder antiparallelen Strahlen bei einem geeigneten festen Winkel β bestimmt werden können, sofern die Polarisierungen aller drei Strahlen unabhängig voneinander gewählt werden können.

Die zweistufige Absorption von drei Photonen, eines mit dem Wellenvektor $\underline{k}_1$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_1$ beim Übergang aus einem atomaren Anfangsniveau A in ein Zwischenniveau B, sowie eines mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_2$ und eines mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_3$ beim Übergang aus dem Zwischenniveau B in ein Endniveau D, ist in Bild 17 anhand eines Energieniveaudiagramms darge-

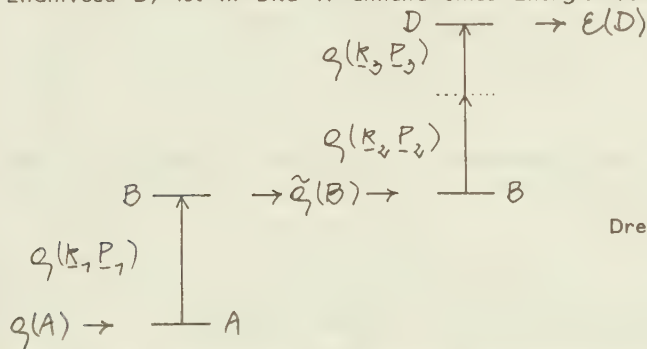


Bild 17

zweistufige
Dreiphotonenabsorption

stellt. Die Orientierung des atomaren Zwischenzustands wird durch die nichtnormierte Dichtematrix $\tilde{\rho}(B)$ beschrieben. Die Zeitentwicklung des atomaren Zwischenzustands im Zeitintervall zwischen den beiden Absorptionsschritten wird nicht berücksichtigt. Der nichtnormierte Absorptionsquerschnitt für den zweiten Absorptionsschritt ist nach Abschnitt 3.2 in der

E1-Näherung und unter der Bedingung Glg.4, dass die Orientierung des Endzustands nicht detektiert wird, durch

$$\begin{aligned} & \mathcal{O}(B(\underline{k}_1, \underline{p}_1)(\underline{k}_2, \underline{p}_2) \rightarrow D) = 4\pi A(k_3) A(k_2) \\ & \times \sum_{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} G(\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(D, E1, E1, B, k_3 k_2) \\ & \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1 F(\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(D, E1, E1, B, \hat{k}_3, \hat{p}_3, \hat{k}_2, \hat{p}_2) \end{aligned} \quad (87)$$

gegeben, die Korrelationskoeffizienten durch

$$\begin{aligned} & G(\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(D, E1, E1, B, k_3 k_2) \\ & = \sum_{J_C J_C'} R(\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(J_D, 1, 1, J_B) J_C J_C' \\ & \times S_{J_C}(D, k_3 E1, k_2 E1, B) \\ & \times S_{J_C'}(D, k_3 E1, k_2 E1, B)^* \end{aligned} \quad (88)$$

und die Korrelationsfunktionen durch

$$\begin{aligned} & F(\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(D, E1, E1, B, k_3 k_2) = (2J_D + 1)^{1/2} (\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1)^{1/2} \\ & \times \sum_{\mu_3 \mu_2 \mu_1} (\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1)_{\mu_3 \mu_2 \mu_1} Q_{\mu_3}^{\lambda_3}(E1, k_3 \hat{p}_3) Q_{\mu_2}^{\lambda_2}(E1, k_2 \hat{p}_2) \tilde{Q}_{\mu_1}^{\lambda_1}(B) \end{aligned} \quad (89)$$

Die Dichtetenstensoren des Zwischenzustands sind nach Abschnitt 3.1 in der E1-Näherung und unter der Bedingung Glg.2, dass der Anfangszustand nicht orientiert ist, durch

$$\begin{aligned} & \tilde{Q}_{\mu_1}^{\lambda_1}(B) = 4\pi A(k_1) G_{\mu_1}^{\lambda_1 \lambda_1 0}(B, E1, A, k_1) \\ & \times (2J_A + 1)^{-1/2} (2\lambda_1 + 1)^{-1/2} Q_{\mu_1}^{\lambda_1}(E1, \hat{k}_1, \hat{p}_1) \end{aligned} \quad (90)$$

gegeben und der Korrelationskoeffizient durch

$$G_{\mu_1}^{\lambda_1 \lambda_1 0}(B, E1, A, k_1) = R_{\mu_1}^{\lambda_1 \lambda_1 0}(J_B 1 J_A)(B \| V_{k_1 E1} \| A)^2 \quad (91)$$

Zusammengefasst ergibt sich damit für den Absorptionsquerschnitt Glg.87:

$$\begin{aligned} & \delta(A(k_1, p_1) \rightarrow B; B(k_2, p_2)(k_3, p_3) \rightarrow D) = (4\pi)^3 A(k_3) A(k_2) A(k_1) \quad (92) \\ & \times \sum_{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} G(0\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(D, E_1, E_1, B; k_3, k_2) G^{\lambda_1 \lambda_1 0}(B, E_1, A; \hat{k}_1 p_1) \\ & \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1 F(0\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(D, E_1, E_1, E_1, A; \hat{k}_3 p_3, \hat{k}_2 p_2, \hat{k}_1 p_1). \end{aligned}$$

Die Korrelationsfunktionen in Glg.89 sind identisch mit den Korrelationskoeffizienten für die einstufige Dreiphotonenabsorption. Die Korrelationskoeffizienten in Glg.88 unterscheiden sich von denen für die einstufige Dreiphotonenabsorption dadurch, dass anstelle der Summe über das Paar $(J_B J_C)$ der Zwischendrehimpulse nur über den Zwischendrehimpuls J_C summiert wird und dass die atomaren Parameter faktorisieren:

$$\begin{aligned} & G(0\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(D, E_1, E_1, B; k_3, k_2) G^{\lambda_1 \lambda_1 0}(B, E_1, A; k_1) \quad (93) \\ & = \sum R(0\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(J_D, 1, 1, J_B) J_C J_{C'} R^{\lambda_1 \lambda_1 0}(J_B 1 J_A) \\ & J_C J_{C'} S_{J_C}(D, k_3, E_1, k_2, E_1, B)(B \| V_{k_1 E_1} \| A) \\ & \times S_{J_{C'}}(D, k_3, E_1, k_2, E_1, B)^*(B \| V_{k_1 E_1} \| A). \end{aligned}$$

Aufgrund der Auswahlregeln für die R-Funktionen in Glg.3.221 sind für $J_A \geq 3$ die folgenden Kombinationen der Drehimpulse von Anfangs-, Zwischen- und Endniveaus erlaubt:

$$\begin{aligned}
 &(\sqrt{A}, \sqrt{B} = \sqrt{A} \pm 1, \sqrt{C} = \sqrt{A} \pm 2, \sqrt{D} = \sqrt{A} \pm 3) \\
 &(\sqrt{A}, \sqrt{B} = \sqrt{A} \pm 1, \sqrt{C} = \sqrt{A} \pm 1, \sqrt{A} \pm 2, \sqrt{D} = \sqrt{A} \pm 2) \\
 &(\sqrt{A}, \sqrt{B} = \sqrt{A}, \sqrt{C} = \sqrt{A} \pm 1, \sqrt{D} = \sqrt{A} \pm 2) \\
 &(\sqrt{A}, \sqrt{B} = \sqrt{A} \pm 1, \sqrt{C} = \sqrt{A}, \sqrt{A} \pm 1, \sqrt{A} \pm 2, \sqrt{D} = \sqrt{A} \pm 1) \\
 &(\sqrt{A}, \sqrt{B} = \sqrt{A}, \sqrt{C} = \sqrt{A}, \sqrt{A} \pm 1, \sqrt{D} = \sqrt{A} \pm 1) \\
 &(\sqrt{A}, \sqrt{B} = \sqrt{A} \mp 1, \sqrt{C} = \sqrt{A}, \sqrt{D} = \sqrt{A} \pm 1) \\
 &(\sqrt{A}, \sqrt{B} = \sqrt{A} \pm 1, \sqrt{C} = \sqrt{A}, \sqrt{A} \pm 1, \sqrt{D} = \sqrt{A}) \\
 &(\sqrt{A}, \sqrt{B} = \sqrt{A}, \sqrt{C} = \sqrt{A} - 1, \sqrt{A}, \sqrt{A} + 1, \sqrt{D} = \sqrt{A}). \quad (94)
 \end{aligned}$$

Insgesamt sind also fünfzehn verschiedene Kombinationen von Drehimpulsen erlaubt. Für $J_D = J_B \pm 2$, $J_D = J_B \pm 1$ bzw. $J_D = J_B$ kann J_C einen, zwei bzw. drei Werte annehmen. Die Korrelationskoeffizienten sind dann lineare Funktionen von einem, drei bzw. sechs atomaren Parametern, wenn die gekoppelten reduzierten Matrixelemente reell sind und von einem, vier bzw. neun atomaren Parametern, falls die gekoppelten reduzierten Matrixelemente komplex sind. Die Tensorränge λ_3, λ_2 und λ_1 können die gleichen Werte annehmen wie bei der einstufigen Dreiphotonenabsorption und sind durch Tab. 11 gegeben. Alles, was über Richtungs- und Polarisationsabhängigkeit sowie die experimentelle Bestimmung von Korrelationskoeffizienten für die einstufige Dreiphotonenabsorption ausgeführt wurde, gilt daher ebenso für die zweistufige Dreiphotonenabsorption. Im Gegensatz zur einstufigen Dreiphotonenabsorption sind die Korrelationskoeffizienten jedoch lineare Funktionen von maximal sechs bzw. neun atomaren Parametern, so dass durch Messung von mindestens sechs linear unabhängigen der elf Korrelationskoeffizienten für $\lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1$ gerade bzw. drei linear unabhängigen der vier Korrelationskoeffizienten für $\lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1$ ungerade alle atomaren Parameter experimentell bestimmt werden können.

Wenn ausser den sechs bzw. drei linear unabhängigen Korrelationskoeffizienten weitere Korrelationskoeffizienten experimentell bestimmt werden,

können diese, wie schon bei der ein- und zweistufigen Zweiphotonenabsorption ausgeführt wurde, zur Unterscheidung zwischen verschiedenen möglichen Kombinationen der Drehimpulse J_A , J_B und J_D des Anfangs-, Zwischen- und Endniveaus nach dem Ausschlussverfahren verwendet werden. Durch Untersuchung der Winkelkorrelationen der Zweiphotonenabsorption von B nach D bei nichtorientiertem Anfangszustand und ohne Detektion der Orientierung des Endzustands können nur die Realteile der Kreuzprodukte der gekoppelten reduzierten Matrixelemente bestimmt werden, da 2λ gerade ist und daher die von den Imaginärteilen der Kreuzprodukte abhängigen Korrelationskoeffizienten verschwinden. Bei der Zweiphotonenabsorption aus einem durch Einphotonenabsorption orientierten Anfangszustand können jedoch, wenn $J_D \neq J_B \pm 2$ ist und die gekoppelten reduzierten Matrixelemente einen nichtverschwindenden Imaginärteil haben, auch die von den Imaginärteilen der Kreuzprodukte abhängigen Korrelationskoeffizienten mit $\lambda_3 + \lambda_2 + \lambda_1$ ungerade auftreten und die Imaginärteile der Kreuzprodukte somit experimentell bestimmt werden.

Ausserdem können mittels der zweistufigen Dreiphotonenabsorption alle sechs atomaren Parameter, drei Betragsquadrate und drei Realteile von Kreuzprodukten, für den Fall $J_D = J_B$ bestimmt werden, während durch Zweiphotonenabsorption nur drei lineare Beziehungen zwischen diesen Parametern bestimmt werden können.

Die zweistufige (sequentielle) Absorption von drei Photonen, eines mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_1$ und eines mit dem Wellenvektor $\underline{k}_2$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_2$ beim Übergang aus einem atomaren Anfangsniveau A in ein Zwischenniveau C, sowie eines mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_3$ beim Übergang aus dem Zwischenniveau C in ein Endniveau D ist in Bild 18 anhand eines Energieniveaudiagramms dargestellt. Die Orientierung des atomaren Zwischenzustands wird durch die nichtnormierte Dichtematrix $\tilde{\rho}(C)$ beschrieben. Die Zeitentwicklung des atomaren Zwischenzustands im Zeitintervall zwischen den beiden Absorptionsschritten wird nicht berücksichtigt. Der nichtnormierte Absorptionsquerschnitt für den zweiten Absorptionsschritt ist nach Abschnitt 3.3 in der E1-Näherung und unter der Bedingung Glg.2, dass die Orientierung des Endzustands nicht detektiert wird, durch

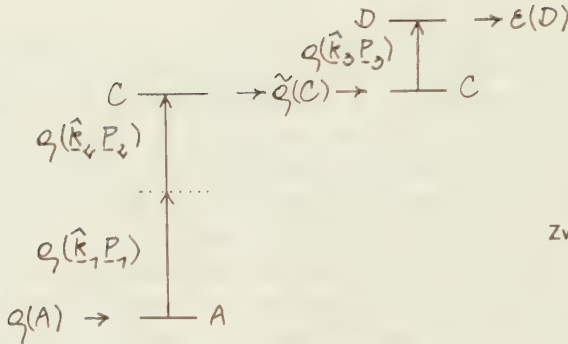


Bild 18

zweistufige
Zweiphotonenabsorption

$$b(C(k_3, p_3) \rightarrow D) = 2\pi A(k_3) \quad (95)$$

$$\times \sum_{\lambda_3} G^0 \lambda_3 \lambda_3(D, E_1, C, k_3) F^0 \lambda_3 \lambda_3(D, E_1, C, \hat{k}_3, p_3)$$

gegeben, die Korrelationskoeffizienten durch

$$G^0 \lambda_3 \lambda_3(D, E_1, C, k_3) = R^0 \lambda_3 \lambda_3(J_D, 1, J_C)(D \| V_{k_3 E_1} \| C) \quad (96)$$

und die Korrelationsfunktionen durch

$$F^0 \lambda_3 \lambda_3(D, E_1, C, \hat{k}_3, p_3) = (2J_D + 1)^{1/2} (2\lambda_3 + 1)^{-1/2} (-1)^{\lambda_3} \quad (97)$$

$$\times \sum_{\mu_3} (-1)^{\mu_3} q_{\mu_3}^{\lambda_3}(E_1, \hat{k}_3, p_3) \tilde{q}_{-\mu_3}^{\lambda_3}(C).$$

Die Dichtensoren des Zwischenzustands sind nach Abschnitt 3.3 in der E1-Näherung und unter der Bedingung Glg.1, dass der Anfangszustand nicht orientiert ist, durch

$$\tilde{q}_{\gamma-\mu_3}^{\lambda_3}(C) = 2\pi A(k_4) A(k_1) (2J_A + 1)^{-1/2} (2\lambda_1 + 1)^{-1/2} (-1)^{\lambda_3 + \mu_3} \quad (98)$$

$$\times \sum_{\lambda_4 \lambda_1} G(\lambda_3 \lambda_4) \lambda_1 (\lambda_1 0)(C, E_1, E_1, A; k_4, k_1)$$

$$\times \sum_{\mu_4 \mu_1} (\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1) q_{\mu_4}^{\lambda_4}(E_1, \hat{k}_4, p_4) q_{\mu_1}^{\lambda_1}(E_1, \hat{k}_1, p_1)$$

und die Korrelationskoeffizienten durch

(99)

$$\begin{aligned}
 & G(\lambda_3 \lambda_4) \lambda_1(\lambda_1 0) (C, E_1, E_1, A, k_2, k_1) \\
 &= \sum_{J_B J_{B'}} R(\lambda_3 \lambda_4) \lambda_1(\lambda_1 0) (J_C, 1, 1, J_A) J_B J_{B'} \\
 & \quad \times S_{J_B}(C, k_2 E_1, k_1 E_1, A) \\
 & \quad \times S_{J_{B'}}(C, k_2 E_1, k_1 E_1, A)^*
 \end{aligned}$$

gegeben. Zusammenfassend ergibt sich damit für den Absorptionsquerschnitt Glg. 95:

$$\begin{aligned}
 & b(A(k_1 p_1)(k_2 p_2) \rightarrow C, C(k_3 p_3) \rightarrow D) = (4\pi)^2 A(k_3) A(k_4) A(k_1) \\
 & \times \sum_{\lambda_3 \lambda_4} G^{0\lambda_3 \lambda_3}(D, E_1, C, k_3) G^{(\lambda_3 \lambda_4) \lambda_1(\lambda_1 0)}(C, E_1, E_1, A, k_2, k_1) \\
 & \quad \times \lambda_1 F^{0\lambda_3 \lambda_3}(\lambda_3 \lambda_4) \lambda_1(\lambda_1 0) (D, E_1, E_1, E_1, A, \hat{k}_3 p_3, \hat{k}_2 p_2, \hat{k}_1 p_1).
 \end{aligned}
 \tag{100}$$

Die Korrelationsfunktionen in Glg. 100 sind identisch mit denen für die einstufige Dreiphotonenabsorption. Die Korrelationskoeffizienten in Glg. 100 unterscheiden sich von denen für die einstufige Dreiphotonenabsorption dadurch, dass anstelle der Summation über das Paar $(J_C J_B)$ der Zwischendrehimpulse nur über den Zwischendrehimpuls J_B summiert wird und dass die atomaren Parameter faktorisieren:

$$\begin{aligned}
 & G^{0\lambda_3 \lambda_3}(D, E_1, C, k_3) G^{(\lambda_3 \lambda_4) \lambda_1(\lambda_1 0)}(C, E_1, E_1, A, k_2, k_1) \\
 &= \sum_{J_B J_{B'}} R^{0\lambda_3 \lambda_3}(J_D, 1, J_C) R^{(\lambda_3 \lambda_4) \lambda_1(\lambda_1 0)}(J_C, 1, 1, J_A) J_B J_{B'} \\
 & \quad \times (D \| V_{k_3 E_1} \| C) S_{J_B}(C, k_2 E_1, k_1 E_1, A) \\
 & \quad \times (D \| V_{k_3 E_1} \| C) S_{J_{B'}}(C, k_2 E_1, k_1 E_1, A)^*.
 \end{aligned}
 \tag{101}$$

Aufgrund der Auswahlregeln für die R-Funktionen in Glg.101 sind folgende Kombinationen der Drehimpulse von Anfangs-, Zwischen- und Endniveaus möglich:

(102)

$$(\mathcal{J}_A, \mathcal{J}_B = \mathcal{J}_A \pm 1, \mathcal{J}_C = \mathcal{J}_A \pm 2, \mathcal{J}_D = \mathcal{J}_A \pm 3, \mathcal{J}_A \pm 2, \mathcal{J}_A \pm 1)$$

$$(\mathcal{J}_A, \mathcal{J}_B = \mathcal{J}_A, \mathcal{J}_A \pm 1, \mathcal{J}_C = \mathcal{J}_A \pm 1, \mathcal{J}_D = \mathcal{J}_A \pm 2, \mathcal{J}_A \pm 1, \mathcal{J}_A)$$

$$(\mathcal{J}_A, \mathcal{J}_B = \mathcal{J}_A - 1, \mathcal{J}_A, \mathcal{J}_A + 1, \mathcal{J}_C = \mathcal{J}_A, \mathcal{J}_D = \mathcal{J}_A, \mathcal{J}_A \pm 1)$$

Insgesamt sind also fünfzehn verschiedene Kombinationen von Drehimpulsen erlaubt. Abgesehen von der Art der Faktorisierung der atomaren Parameter in Glg.101 hat der Absorptionsquerschnitt für die Einphotonenabsorption nach Zweiphotonenabsorption die gleiche Form wie der für Zweiphotonenabsorption nach Einphotonenabsorption.

Die dreistufige Absorption von drei Photonen, eines mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_1$ beim Übergang aus einem atomaren Anfangsniveau A in ein Zwischenniveau B, eines mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_2$ beim Übergang aus dem Zwischenniveau B in ein Zwischenniveau C und eines mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_3$ beim Übergang aus dem Zwischenniveau C in ein Endniveau D ist in Bild 19 anhand eines Energieniveaudiagramms dargestellt. Die Orientierung des ersten atomaren Zwischenzustands wird durch die nichtnormierte Dichtematrix $\tilde{\rho}(B)$ beschrieben und die des zweiten durch die nichtnormierte Dichtematrix $\tilde{\rho}(C)$. Die Zeitentwicklung der atomaren Zwi-

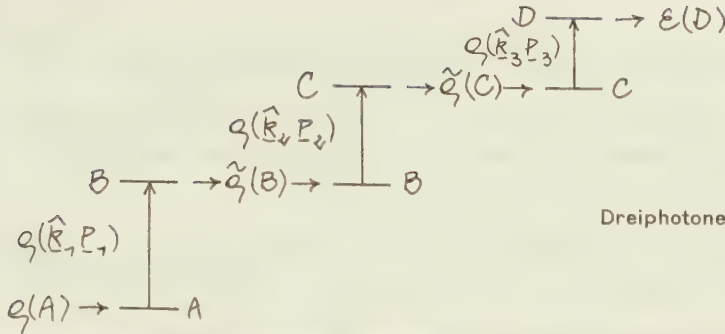


Bild 19
dreistufige
Dreiphotonenabsorption

schenzustände im Zeitintervall zwischen dem ersten und dem zweiten sowie dem zweiten und dem dritten Absorptionsschritt wird im folgenden nicht berücksichtigt.

Der nichtnormierte Absorptionsquerschnitt für den dritten Absorptionsschritt ist nach Abschnitt 3.1 in der E1-Näherung und unter der Bedingung Glg.4, dass die Orientierung des atomaren Endzustands nicht detektiert wird, durch

$$b(C(\underline{k}_3, \underline{p}_3) \rightarrow D) = 4\pi A(k_3) \times \sum_{\lambda_3} G^{0\lambda_3\lambda_3}(D, E1, C, k_3) F^{0\lambda_3\lambda_3}(D, E1, C, \hat{k}_3, \underline{p}_3) \quad (103)$$

gegeben, die Korrelationskoeffizienten in Glg.103 durch

$$G^{0\lambda_3\lambda_3}(D, E1, C, k_3) = R^{0\lambda_3\lambda_3}(J_D, 1, J_C)(D \| V_{k_3, E1} \| C)^2 \quad (104)$$

und die Korrelationsfunktionen durch

$$F^{0\lambda_3\lambda_3}(D, E1, C, \hat{k}_3, \underline{p}_3) = (4J_D + 1)^{1/2} (4\lambda_3 + 1)^{1/2} (-1)^\lambda \times \sum_{\mu_3} (-1)^{\mu_3} q_{\mu_3}^{\lambda_3}(E1, \hat{k}_3, \underline{p}_3) q_{-\mu_3}^{\lambda_3}(C). \quad (105)$$

Die nichtnormierten Dichtetensoren des atomaren Zwischenzustands sind nach Abschnitt 3.1 in der E1-Näherung durch

$$\tilde{q}_{-\mu_3}^{\lambda_3}(C) = 4\pi A(k_3) \sum_{\lambda_2, \lambda_1} G^{\lambda_3\lambda_2\lambda_1}(C, E1, B, k_3) (-1)^{\lambda_3 - \mu_3} \times \sum_{\mu_2, \mu_1} (\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1) q_{\mu_2}^{\lambda_2}(E1, \hat{k}_2, \underline{p}_2) \tilde{q}_{\mu_1}^{\lambda_1}(B) \quad (106)$$

gegeben, wobei die Korrelationskoeffizienten in Glg.106 durch

$$G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(C, E_1, B, k_4) = R^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(J_C, 1, J_B)(C \| V_{k_4 E_1} \| B)^2 \quad (107)$$

und die nichtnormierten Dichtensensoren des zweiten atomaren Zwischenzustands nach Abschnitt 3.1 in der E1-Näherung und unter der Bedingung, dass der atomare Anfangszustand nicht orientiert ist, durch

$$\tilde{Q}_{\mu_1}^{\lambda_1}(B) = \sqrt{\pi} A(k_1) G^{\lambda_1 \lambda_1 0}(B, E_1, A, k_1) \times (2J_A + 1)^{-1/2} (2\lambda_1 + 1)^{-1/2} Q_{\mu_1}^{\lambda_1}(E_1, \hat{k}_1, P_1) \quad (108)$$

mit den Korrelationskoeffizienten

$$G^{\lambda_1 \lambda_1 0}(B, E_1, A, k_1) = R^{\lambda_1 \lambda_1 0}(J_B, 1, J_A)(B \| V_{k_1 E_1} \| A)^2 \quad (109)$$

gegeben ist. Zusammenfassend ergibt sich damit für den Absorptionsquerschnitt Glg.103

$$\begin{aligned} & \sigma(A(k_1, P_1) \rightarrow B; B(k_2, P_2) \rightarrow C; C(k_3, P_3) \rightarrow D) = \sqrt{\pi} A(k_3) A(k_2) A(k_1) \\ & \times \sum_{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1} G^{0 \lambda_3 \lambda_3}(D, E_1, C, k_3) G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(C, E_1, B, k_2) G^{\lambda_1 \lambda_1 0}(B, E_1, A, k_1) \\ & \times F(0 \lambda_3) \lambda_3(\lambda_4) \lambda_1(\lambda_1 0)(D, E_1, E_1, E_1, A, \hat{k}_3, P_3, \hat{k}_2, P_2, \hat{k}_1, P_1). \end{aligned} \quad (110)$$

Die Korrelationsfunktionen in Glg.110 sind identisch mit denen für die ein- und zweistufige Dreiphotonenabsorption. Die Korrelationskoeffizienten unterscheiden sich von denen für die ein- und zweistufige Dreiphotonenabsorption dadurch, dass keine Summen über Zwischendrehimpulse auftreten und dass nur ein einziger atomarer Parameter auftritt, der proportional zum Produkt der Oszillatorstärken der drei Übergänge ist:

$$G^{0 \lambda_3 \lambda_3}(D, E_1, C, k_3) G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(C, E_1, B, k_2) G^{\lambda_1 \lambda_1 0}(B, E_1, A, k_1) \quad (111)$$

$$= R^{0\lambda_3\lambda_3}(J_D, 1, J_C) R^{\lambda_3\lambda_4\lambda_1}(J_C, 1, J_B) R^{\lambda_4\lambda_2 0}(J_B, 1, J_A) \\ \times (D \| V_{K_3 E_1} \| C)^2 (C \| V_{K_4 E_1} \| B)^2 (B \| V_{K_1 E_1} \| A)^2.$$

Aufgrund der Auswahlregeln für die R-Funktionen in Glg.111 sind sieben- und zwanzig Kombinationen der Drehimpulse von Anfangs-, Zwischen- und Endniveau erlaubt, die wie bei der ein- und zweistufigen Dreiphotonenabsorption aus Kopplungsdiagrammen abgelesen werden können und daher nicht mehr einzeln aufgeführt werden.

Die Tensorränge λ_1 , λ_2 und λ_3 können dieselben Werte wie bei der ein- und zweistufigen Dreiphotonenabsorption annehmen und sind durch Tab.11 gegeben. Die Korrelationskoeffizienten, für welche die Summe der Tensorränge ungerade ist, treten nicht auf, da die entsprechenden geometrischen Koeffizienten verschwinden. Ansonsten gilt alles, was über die Richtungs- und Polarisationsabhängigkeit sowie die experimentelle Bestimmung der Korrelationskoeffizienten für die ein- und zweistufige Dreiphotonenabsorption ausgeführt wurde. Zur Bestimmung des atomaren Parameters genügt die Messung des Absorptionsquerschnitts bei einer bestimmten Richtung und Polarisation der drei Strahlen. Die Messung von Korrelationskoeffizienten für mehr als eine Kombination von Tensorrängen ($\lambda_3, \lambda_2, \lambda_1$) kann zur Unterscheidung der verschiedenen Kombinationen von Drehimpulsen nach dem Ausschlussverfahren verwendet werden, da die Quotienten

$$G^{\lambda_3\lambda_4\lambda_1} / G^{000} = R^{\lambda_3\lambda_4\lambda_1} / R^{000}$$

unabhängig von dem atomaren Parameter sind. Dies wurde für die zweistufige Zweiphotonenabsorption schon erläutert.

Neben der ein-, zwei- und dreistufigen Dreiphotonenabsorption sind noch Dreiphotonenprozesse von Bedeutung, bei denen anstelle eines, zweier oder dreier Absorptionsschritte ein, zwei oder drei Emissionsschritte auftreten. Die Winkelkorrelationen für solche Prozesse unterscheiden sich von der für die Dreiphotonenabsorption nur durch Vorzeichenfaktoren für die Korrelationsfunktionen und werden im folgenden zusammen mit Energieniveaudiagram-

men und Querschnitten und Übergangswahrscheinlichkeiten für einige spektroskopisch interessante Prozesse aufgeführt.

Hyperramanstreuung:

Die Streuung eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ und Polarisation $\underline{Q}_3$ aus zwei Primärstrahlen, einem mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{P}_1$ und einem mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{P}_2$ beim Übergang aus einem atomaren Niveau A in ein Niveau D ist in Bild 20 anhand eines Energienivea-

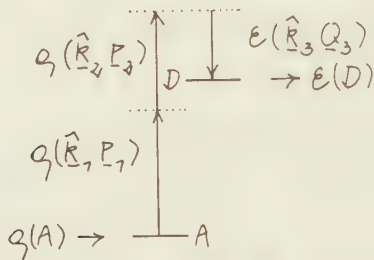


Bild 20
Hyperramanstreuung

diagramms dargestellt. Unter den Bedingungen Glg.2 und 4, dass der Anfangszustand nicht orientiert ist und dass die Orientierung des Endzustands nicht detektiert wird, ist der Streuquerschnitt nach Abschnitt 3.3 in der E1-Näherung durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_3} (A(\underline{k}_1, \underline{P}_1)(\underline{k}_2, \underline{P}_2) \rightarrow D(\underline{k}_3, \underline{Q}_3)) = 2\pi E(\underline{k}_3) A(\underline{k}_2) A(\underline{k}_1) \quad (112)$$

$$\times \sum_{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} G(0 \lambda_3) \lambda_3(\lambda_2) \lambda_1(\lambda_1 0) (D, E_1, E_1, E_1, A; \underline{k}_3, \underline{k}_2, \underline{k}_1)$$

$$\times F(0 \lambda_3) \lambda_3(\lambda_2) \lambda_1(\lambda_1 0) (D, E_1, E_1, E_1, A; \hat{\underline{k}}_3, \hat{\underline{k}}_2, \hat{\underline{k}}_1, \underline{P}_1)$$

gegeben. Die Korrelationskoeffizienten in Glg.112 sind durch Glg.3.197 gegeben und unterscheiden sich von denen für die Dreiphotonenabsorption nur durch die Energienenner der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente. Die Korrelationsfunktion unterscheidet sich von der Korrelationsfunktion Glg.89 für die Dreiphotonenabsorption nur durch den Phasenfaktor $(-1)^{\lambda_3}$ und den Faktor $E(\underline{Q}_3)$ für die totale Empfindlichkeit des Detektors, der bei geeigneter Normierung der Zählrate weggelassen werden kann.

Fluoreszenz nach einstufiger Zweiphotonenabsorption:

Die Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ und Polarisation $\underline{Q}_3$ beim Übergang aus einem Niveau C in ein Niveau D, wobei das Niveau C durch gleichzeitige Absorption zweier Photonen bevölkert wurde, eines mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{P}_1$ und eines mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{P}_2$, beim Übergang aus einem Niveau A bevölkert wurde, ist in Bild 21 anhand eines Energieniveaudiagramms darge-

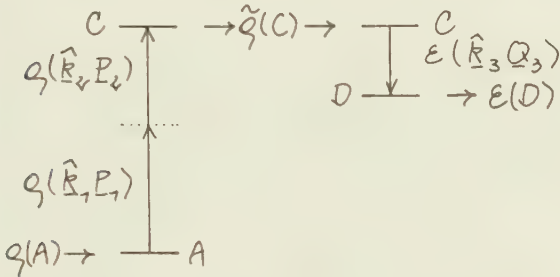


Bild 21

Fluoreszenz nach Zweiphotonenabsorption

stellt. Die nichtnormierte Dichtematrix $\tilde{\rho}(C)$ beschreibt die Orientierung des atomaren Zwischenniveaus, das durch gleichzeitige Absorption zweier Photonen beim Übergang von A nach C erzeugt wurde. Die übrigen Bezeichnungen in Bild 21 haben die gleiche Bedeutung wie bei der Hyperramanstreuung, Bild 20. Die Zeitentwicklung des atomaren Zwischenzustands im Zeitintervall zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsschritt wird nicht berücksichtigt. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ und Polarisation $\underline{Q}_3$ ist nach Abschnitt 3.2 in der E1-Näherung und unter der Bedingung, dass die Orientierung des Endzustands nicht detektiert wird, durch

$$\frac{dN}{d\Omega_3} (C \rightarrow D(\underline{k}_3, \underline{Q}_3)) = 4\pi E(\underline{k}_3) \times \sum_{\lambda_3} G^0 \lambda_3 \lambda_3(D, E, \underline{C}, \underline{k}_3) F^0 \lambda_3 \lambda_3(D, E, \underline{C}, \hat{\underline{k}}_3, \underline{Q}_3) \quad (113)$$

gegeben, die Korrelationskoeffizienten durch

$$G^0 \lambda_3 \lambda_3(D, E, \underline{C}, \underline{k}_3) = R^0 \lambda_3 \lambda_3(\underline{J}_D, \underline{J}_C) (D \| \underline{V}_{\underline{k}_3, E} \| C)^2 \quad (114)$$

und die Korrelationsfunktionen durch

$$F^0 \lambda_3 \lambda_3(D, E, \underline{C}, \hat{\underline{k}}_3, \underline{Q}_3) = (4J_D + 1)^{1/2} (4\lambda_3 + 1)^{-1/2} \quad (115)$$

$$\times \sum_{\mu_3} (-1)^{\mu_3} E_{\mu_3}^{\lambda_3}(E_1, \hat{K}_3 Q_3) \tilde{\rho}_{-\mu_3}^{\lambda_3}(C).$$

Die Dichtetensores des atomaren Zwischenzustands sind durch Glg.98 gegeben. Zusammenfassend ergibt sich damit für die Übergangswahrscheinlichkeit, Glg.113:

(116)

$$\begin{aligned} & \frac{dW}{d\Omega_3} (A(\underline{k}_1, \underline{p}_1)(\underline{k}_2, \underline{p}_2) \rightarrow C, C \rightarrow D(\underline{k}_3, Q_3)) = \langle \lambda_3 | \hat{E}(\underline{k}_3) A(\underline{k}_2) A(\underline{k}_1) \\ & \times \sum_{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1} G^0 \lambda_3 \lambda_3(D, E_1, C; \underline{k}_3) G^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 \lambda_1 0}(C, E_1, E_1, A; \underline{k}_2, \underline{k}_1) \\ & \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 \chi_F(0 \lambda_3) \lambda_3(\lambda_4) \lambda_1(\lambda_1 0) (D, E_1, E_1, E_1, A; \hat{K}_3 Q_3, \hat{K}_2 Q_2, \hat{K}_1 Q_1) \end{aligned}$$

Die Korrelationskoeffizienten in Glg.116 sind durch Glg.101 gegeben, und die Korrelationsfunktionen sind identisch mit denen für die Hyper-Ramanstreuung. Da die Dichtematrix $\tilde{\rho}(C)$ auf den Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt normiert ist, hat die Übergangswahrscheinlichkeit Glg.116 die Dimension dieses Querschnitts pro Zeiteinheit.

Ramanstreuung nach Einphotonenabsorption

Die Streuung eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ und Polarisation Q_3 aus einem Primärstrahl mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{p}_2$ beim Übergang aus einem Zwischeniveau B in ein Niveau D, wobei das Zwischeniveau B durch Absorption eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ aus einem Strahl mit Polarisation $\underline{p}_1$ beim Übergang aus einem Anfangsniveau A bevölkert wurde, ist in Bild 22 anhand eines Energieniveaudiagramms dargestellt. Die nichtnormierte Dichtematrix $\tilde{\rho}(B)$ beschreibt die Orientierung des atomaren Zwischeniveaus, das durch Absorption eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{p}_1$ beim Übergang von A nach B erzeugt wurde. Die Zeitentwicklung des atomaren Zwischenzustands im Zeitintervall zwischen der Absorption und der Streuung wird nicht berücksichtigt. Der Streuquerschnitt für die Streuung eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_3$ und Polarisation Q_3 aus einem Primärstrahl mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{p}_2$ ist nach

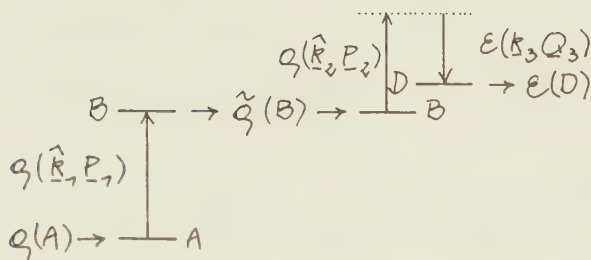


Bild 22

Ramanstreuung
nach Absorption

Abschnitt 3.2 in der E1-Näherung und unter der Bedingung Glg.4, dass die Orientierung des Endzustands nicht detektiert wird, durch

$$\frac{\alpha \beta}{\alpha \beta_3} (B(\underline{k}_2, \underline{p}_2) \rightarrow C(\underline{k}_3, \underline{Q}_3)) = 4\pi E(\underline{k}_3) A(\underline{k}_2) \quad (117)$$

$$\times \sum_{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} G(\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(D, E_1, E_1, B; \underline{k}_2, \underline{k}_1)$$

$$\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1 F(\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(D, E_1, E_1, B; \underline{k}_3, \underline{Q}_3, \underline{k}_2, \underline{p}_2)$$

gegeben. Die Korrelationskoeffizienten in Glg.117 sind durch Glg.88 gegeben und unterscheiden sich von denen für die Zweiphotonenabsorption nur durch die Energienenner der zusammengesetzten reduzierten Matrixelemente. Die Korrelationsfunktionen in Glg.117 sind durch

$$F(\lambda_3) \lambda_3(\lambda_2 \lambda_1)(D, E_1, E_1, B; \underline{k}_3, \underline{Q}_3, \underline{k}_2, \underline{p}_2) \quad (118)$$

$$= (2\sqrt{D+1})^{1/2} (2\lambda_3+1)^{-1/2} (-1)^{\lambda_3}$$

$$\times \sum_{\mu_3 \mu_2 \mu_1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_2 & \lambda_1 \\ \mu_3 & \mu_2 & \mu_1 \end{pmatrix} E^{\lambda_3}(E_1, \underline{k}_3, \underline{Q}_3) Q^{\lambda_2}(E_1, \underline{k}_2, \underline{p}_2) \tilde{Q}^{\lambda_1}(B)$$

und die Dichtetensoeren des Zwischenzustands in Glg.118 durch Glg.35 gegeben. Zusammenfassend ergibt sich damit für den Streuquerschnitt Glg.117:

$$\frac{\alpha \beta}{\alpha \beta_3} (A(\underline{k}_1, \underline{p}_1) \rightarrow B; B(\underline{k}_2, \underline{p}_2) \rightarrow C(\underline{k}_3, \underline{Q}_3)) = (4\pi)^2 E(\underline{k}_3) A(\underline{k}_2) A(\underline{k}_1) \quad (119)$$

$$\sum_{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_7} G^{(0 \lambda_3) \lambda_3 (\lambda_4 \lambda_7)} (D, E_1, E_1, B, K_3, K_4) G^{\lambda_1 \lambda_1 0} (B, E_1, A, K_1) \\ \lambda_3 \lambda_4 \lambda_7 F^{(0 \lambda_3) \lambda_3 (\lambda_4 \lambda_7 0)} (D, E_1, E_1, E_1, A, K_3, Q_3, K_4, P_4, K_1, P_1).$$

Die Korrelationskoeffizienten in Glg.119 sind durch Glg.93 gegeben, und die Korrelationsfunktionen sind identisch mit denen für die Hyperramanstreuung. Der Querschnitt Glg.119 hat die Dimension Absorptionsquerschnitt mal Streuquerschnitt.

4.2 Strahlungsprozesse an ausgerichteten oder polarisierten Atomen in der E1-Näherung

Atome, die bei Zerfalls- oder Streuprozessen entstehen, sind im allgemeinen orientiert. Die Niveau-Dichtematrix $\rho(A)$, die den Zustand eines Atoms, das durch den Präparationsprozess in einem bestimmten Niveau erzeugt wurde, beschreibt, ist dann in einer Basis von Drehimpulseigenzuständen in Bezug auf ein Laborkoordinatensystem nicht proportional zur $(2J_A+1)$ -dimensionalen Einheitsmatrix. Wenn der Präparationsprozess axiale Symmetrie aufweist und die z-Achse des Laborkoordinatensystems in die Symmetrieachse gelegt wird, kann die Dichtematrix als diagonal angenommen werden und ist damit durch die Populationen der magnetischen Unterzustände $p(J_A M_A)$ festgelegt. Die Dichtetensoren haben dann die Form

$$\rho_{q_a}^{k_a}(A) = \rho_0^{k_a}(A) \delta_{q_a,0} \quad (120)$$

Wenn der Präparationsprozess ausserdem symmetrisch in Bezug auf die x-y-Ebene ist, kann angenommen werden, dass $p(J_A, M_A) = p(J_A, -M_A)$ gilt, und die Dichtetensoren Glg.120 unterliegen dann der Einschränkung

$$k_a \text{ gerade} \quad (121)$$

Axialsymmetrische atomare Zustände, die durch Dichtetensoren der Form Glg.120 bzw. Glg.121 beschrieben werden, nennt man polarisiert bzw. ausgerichtet (Steffen und Alder 1975a). Die Populationen $p(J_A M_A)$ bzw. die Dichtetensoren Glg.120 können durch die Untersuchung von Winkelkorrelati-

onen bei Strahlungsprozessen an dem im Niveau A erzeugten Atom bestimmt werden (Blum 1981, Greene und Zare 1982) und zur weitergehenden Betrachtung der dem Streu- oder Zerfallsprozess zugrundeliegenden Wechselwirkungen und Mechanismen herangezogen werden. Die Bestimmung von Dichtetensoren als Ergänzung anderer Daten wie differentieller und totaler Streuquerschnitte wurde daher in der Atom- und Molekülphysik in neuerer Zeit häufig theoretisch untersucht. Die meisten in der Literatur diskutierten Resultate beziehen sich auf die Messung von Absorption, Fluoreszenz oder Fluoreszenz nach Absorption und folgen direkt aus der Winkelkorrelationstheorie. Die Bestimmung von Dichtetensoren durch Zweiphotonenabsorption wurde kürzlich von Bain und McCaffery (1985c) für einen Spezialfall untersucht.

Im folgenden wird die Bestimmung der Ausrichtung und/oder Polarisierung von Atomen durch Messung von Winkelkorrelationen bei Ein- und Zweiphotonenprozessen unter den in Abschnitt 4.1 zugrunde gelegten Bedingungen, also keine Detektion der Orientierung des Endzustands und E1-Näherung, untersucht. Einphotonenprozesse werden der Vollständigkeit wegen und, um den hier verwendeten Formalismus am einfachsten Beispiel zu demonstrieren, behandelt. Bei der Bestimmung von Dichtetensoren durch einstufige Zweiphotonenprozesse wird vorausgesetzt, dass die atomaren Parameter durch die in Abschnitt 4.1 angegebenen Polarisationsmessungen experimentell bestimmt wurden und somit zur Verfügung stehen. Je nach Drehimpuls des Anfangs- und Endniveaus ist das bei Zweiphotonenabsorption durch winkelabhängige Messung des Zweiphotonenabsorptionsquerschnitts allein oder durch Messung der Winkelverteilung einer darauf folgenden Absorption oder Emission eines Photons möglich.

4.2.1 Einphotonenprozesse

Die Absorption eines Photons aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}$ und Polarisation $\underline{p}$ beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau B wird unter den Bedingungen Glg.120 und 4 in der E1-Näherung durch den Absorptionsquerschnitt

$$\sigma(A(\underline{k}, \underline{p}) \rightarrow B) = 4\pi A(k) \sum_{\lambda} G^{0\lambda\lambda}(B, E_1, A; k) \times F^{0\lambda\lambda}(B, E_1, A; \hat{k}, \underline{p}) \quad (122)$$

beschrieben, wobei der Korrelationskoeffizient durch Glg.3.162 mit $(k_b \lambda k_a)$ $= (0 \lambda \lambda)$ und die Korrelationsfunktion durch

$$F^{0\lambda\lambda}(B, E_1, A; \hat{k} \underline{P}) = (\sqrt{B+1})^{1/2} (\sqrt{\lambda+1})^{-1/2} (-1)^\lambda \quad (123)$$

$$\times q_0^\lambda(E_1, \hat{k} \underline{P}) q_0^\lambda(A)$$

gegeben ist. Das Laborkoordinatensystems wird wie folgt definiert. Die z-Achse ist die Symmetrieachse, und die x-z Ebene wird durch die von $\underline{e}_3$ und $\underline{k}$ aufgespannte Ebene gelegt, so dass $\underline{k}$ in der Hälfte der x-z Ebene mit positiver x-Achse liegt. Die Richtung von $\underline{k}$ ist dann durch $\alpha=0$ und β festgelegt. Der Tensorrang λ kann nach Abschnitt 3.1 und 3.4.1 nur die Werte $\lambda=0,1,2$ annehmen, so dass bei E1-Übergängen nur Dichtektensoren mit diesen Tensorrängen bestimmt werden können. Wegen der Auswahlregeln Tab.8 genügt es, lineare Polarisierung in x- oder y-Richtung zu betrachten, so dass im folgenden $P_2=0$ gesetzt wird. Die Polarisationskomponenten der Korrelationsfunktion sind nach Abschnitt 3.5.1 durch

$$F^{0\lambda\lambda}(B, E_1, A; \hat{k})_r = (\sqrt{B+1})^{1/2} (\sqrt{\lambda+1})^{-1/2} (-1)^\lambda C^\lambda(E_1)_r \quad (124)$$

$$\times F^\lambda(\beta)_r q_0^\lambda(A)$$

mit

$$F^\lambda(\beta)_r = \alpha_{0,0}^\lambda(\beta) \quad \text{für } r=0,3 \quad (125)$$

$$F^\lambda(\beta)_r = (\alpha_{0,-\lambda}^\lambda(\beta) + (-1)^\lambda \alpha_{0,\lambda}^\lambda(\beta)) \quad \text{für } r=1,2 \quad (126)$$

gegeben. Nach Tab.8 sind den Tensorrängen λ folgende Polarisationskomponenten zugeordnet.

$$\lambda = 0 \quad \rightarrow \quad \nu = 0$$

$$\lambda = 1 \quad \rightarrow \quad \nu = 3$$

$$\lambda = 2 \quad \rightarrow \quad \nu = 0, 1$$

(127)

Zusammenfassend ergibt sich mit der Abkürzung

$$b_{\nu}^{\lambda} \equiv \{ 2\pi A(k) (2J_B + 1)^{1/2} G^{0\lambda\lambda}(B, E\lambda, A, k) \\ \times (2\lambda + 1)^{1/2} (-1)^{\lambda} C^{\lambda}(E\lambda)_{\nu} F^{\lambda}(\beta)_{\nu} \} \quad (128)$$

$$\times q_0^{\lambda}(A)$$

$$\equiv H^{\lambda}(\beta)_{\nu} q_0^{\lambda}(A) \quad (129)$$

für den Absorptionsquerschnitt Glg.122:

$$b = b_0 + p_1 b_1 + p_3 b_3 \quad (130)$$

$$b_0 = b_0^0 + b_0^2$$

$$b_1 = b_1^2$$

$$b_3 = b_3^1$$

(131)

Bei vollständig zirkular (c) oder linear in x- oder y-Richtung polarisiertem (l) Anregungsstrahl sind zu den beiden Typen von Polarisationsexperimenten je zwei Polarisierungen möglich:

$$(c): \quad (+), (-) \quad (132)$$

$$(l): \quad (y), (x) \quad (133)$$

Die vier Querschnitte, die den Polarisierungen Glg.132 und 133 entsprechen, werden mit σ_+ , σ_- , σ_y und σ_x bezeichnet und sind nach Glg.131 durch

$$\sigma_{\pm} = \sigma_0 \pm \sigma_3 \quad (134)$$

$$\sigma_{y/x} = \sigma_0 \pm \sigma_1 \quad (135)$$

gegeben. Durch Messung von dreien der vier Querschnitte Glg.134 und 135, eine vierte Messung kann zur relativen Normierung der zwei Typen (c) und (l) von Polarisationsexperimenten mit der Komponente σ_0 verwendet werden, ergeben sich die Polarisationskomponenten Glg.131 durch Inversion der Glg.134 und 135:

$$\sigma_0 = (\sigma_x + \sigma_y) / 2 = (\sigma_+ + \sigma_-) / 2 \quad (136)$$

$$\sigma_1 = (\sigma_y - \sigma_x) / 2 \quad (137)$$

$$\sigma_3 = (\sigma_+ - \sigma_-) / 2 \quad (138)$$

Aus Glg.129, 130 und 131 ergeben sich folgende lineare Gleichungen für die Dichtetensoren:

$$\begin{pmatrix} \rho_0 \\ \rho_1 \\ \rho_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H^0(\beta)_0 & H^4(\beta)_0 & 0 \\ 0 & H^4(\beta)_1 & 0 \\ 0 & 0 & H^7(\beta)_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_0^0(A) \\ \rho_0^4(A) \\ \rho_0^7(A) \end{pmatrix} \quad (139)$$

Das Gleichungssystem 139 ist invertierbar, wenn die Diagonalelemente der Koeffizientenmatrix, die proportional zu den Winkelfunktionen Glg.125 und 126 sind, nicht verschwinden:

$$F^0(\beta)_0 = 1 \quad (140)$$

$$F^4(\beta)_1 = \sqrt{2} \alpha_{4,0}^4(\beta) = \sqrt{2/5} \sin^4 \beta = 0 \text{ für } \beta = 0, \pi \quad (141)$$

$$F^7(\beta)_3 = \alpha_{0,0}^7(\beta) = \cos \beta = 0 \text{ für } \beta = \pi/2 \quad (142)$$

Polarisationsmessungen zur Messung der Dichtetensoren bei einer festen Richtung des Anregungsstrahls müssen nach Glg.141 und 142 bei einem Winkel $\beta \neq 0, \pi/2, \pi$, also nicht parallel, antiparallel oder senkrecht zur Symmetrieachse durchgeführt werden. Wenn die Atome nicht polarisiert sondern ausgerichtet sind, verschwindet der Dichtetensor $\rho_0^1(A)$, und die Messung der zirkularen Polarisation ist überflüssig. Die lineare Polarisation kann

dann auch mit der Strahlrichtung senkrecht zur Symmetrieachse gemessen werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Emission eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}$ und Polarisation $\underline{Q}$ beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau B ist unter den gleichen Bedingungen wie oben durch

$$\frac{dw}{d\Omega} (A \rightarrow B(\underline{k}\underline{Q})) = \frac{1}{2} \pi E(\underline{k}) \sum_{\lambda} G^{0\lambda\lambda}(\underline{B}, E_1, A; \underline{k}) \times F^{0\lambda\lambda}(\underline{B}, E_1, A; \hat{\underline{k}}\underline{Q}) \quad (143)$$

gegeben und unterscheidet sich abgesehen von dem Faktor $E(\underline{k})$ statt $A(\underline{k})$ und der Bezeichnungsweise nur durch den Faktor $(-1)^{\lambda} E(\underline{Q})$ in der Korrelationsfunktion von dem Absorptionsquerschnitt Glg.122. Das Verfahren zur Messung der atomaren Polarisation durch Untersuchung der Winkelverteilung von Fluoreszenzphotonen entspricht daher genau der Untersuchung der Winkelabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts.

4.2.2 Zweiphotonenprozesse

Die Absorption zweier Photonen, eines aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ und Polarisation $\underline{P}_1$ und eines aus einem Strahl mit Wellenvektor $\underline{k}_2$ und Polarisation $\underline{P}_2$ beim Übergang aus einem Niveau A in ein Niveau C wird unter den Bedingungen Glg.120 und 4 in der E1-Näherung durch den Absorptionsquerschnitt

$$\sigma(A(\underline{k}_1, \underline{P}_1)(\underline{k}_2, \underline{P}_2) \rightarrow C) = \frac{1}{2} \pi A(\underline{k}_2) A(\underline{k}_1) \sum_{\lambda_1 \lambda_2} G^{0\lambda_1\lambda_2}(\underline{C}, E_1, E_1, A; \underline{k}_2, \underline{k}_1) \times F^{0\lambda_1\lambda_2}(\underline{C}, E_1, E_1, A; \hat{\underline{k}}_2, \underline{P}_2, \hat{\underline{k}}_1, \underline{P}_1) \quad (144)$$

beschrieben, wobei der Korrelationskoeffizient durch Glg.3.170 mit $(k_c \lambda_2) k_B (\lambda_1 k_a) = (0 \lambda_2) \lambda_2 (\lambda_1 k_a)$ und die Korrelationsfunktion durch

(145)

$$F(0 \lambda_2) \lambda_2 (\lambda_1 k_a) (C, E_1, E_1, A; \underline{k}_2, \underline{k}_2, \underline{k}_1, \underline{k}_1) = (2J_C + 1)^{1/2} (2\lambda_2 + 1)^{1/2} \times \sum_{\mu_2 \mu_1 \mu_0} (\lambda_2 \lambda_1 k_a) g_{\mu_2}^{\lambda_2}(E_1, \underline{k}_2, \underline{k}_2) g_{\mu_1}^{\lambda_1}(E_1, \underline{k}_1, \underline{k}_1) g_{\mu_0}^{k_a}(A)$$

gegeben ist. Das Laborkoordinatensystem wird wie folgt definiert. Die z-Achse ist die Symmetrieachse, und die x-z Ebene wird durch die von $\underline{e}_3$ und $\underline{k}_1$ aufgespannte Ebene gelegt, so dass $\underline{k}_1$ in der Hälfte der x-z Ebene mit positiver x-Achse liegt. Die Richtung von $\underline{k}_1$ ist dann durch $(\alpha_1=0, \beta_1)$ und die von $\underline{k}_2$ durch (α_2, β_2) festgelegt. Die Tensorränge λ_1 und λ_2 können nach Abschnitt 3.1 nur die Werte 0, 1, 2 annehmen. Aus der Dreiecksregel $\{\lambda_2 \lambda_1 k_a\}=1$ folgen die erlaubten Kombinationen $(\lambda_2, \lambda_1, k_a)$ der Tensorränge,

Tabelle 12: Erlaubte Kombinationen der Tensorränge

λ_2	0	0	1	1	1	0	2	2	2	1	2	1	2	2	1	2	2	2	2
λ_1	0	1	0	1	1	2	0	2	1	2	2	2	1	2	2	1	2	2	2
k_a	0	1	1	0	1	2	2	0	1	1	1	2	2	1	3	3	2	3	4
$\lambda_2 + \lambda_1 + k_a$	0	2	2	2	3	4	4	4	4	4	4	5	5	5	6	6	6	7	8

s. Tab.12. Für vierzehn von den neunzehn erlaubten Kombinationen der Tensorränge ist $\lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade und für die übrigen fünf ungerade. Diese fünf Kombinationen treten nach Abschnitt 3.5.2 nur bei resonanter oder quasiresonanter Zweiphotonenabsorption auf und werden im folgenden nicht weiter betrachtet.

Wegen der Auswahlregeln, Tab.9, genügt es, lineare Polarisation in x- oder y-Richtung zu betrachten, so dass im folgenden $P_2(2)=P_2(1)=0$ gesetzt

wird. Die Polarisationskomponenten der Korrelationsfunktion sind nach Abschnitt 3.5.2 durch

$$F(0\lambda_2)\lambda_2(\lambda_1 k_a)(C, E_1, E_1, A; \hat{K}_2, \hat{K}_1)_{\nu_2 \nu_1} = (\sqrt{2} C + 1)^{1/2} (\lambda_2 + 1)^{-1/2} \quad (146)$$

$$\times C^{\lambda_2}(E_1)_{\nu_2} C^{\lambda_1}(E_1)_{\nu_1} q_0^{k_a}(A) F^{\lambda_2 \lambda_1 k_a}(\alpha_2 \beta_2 \beta_1)_{\nu_2 \nu_1}$$

gegeben, wobei die explizite Form der Winkelfunktionen im Anhang 4 angegeben ist. Die den Kombinationen (λ_2, λ_1) der Tensorränge zugeordneten Polarisationskomponenten können aus Tab.9 abgelesen werden. Mit den Abkürzungen

$$H^{\lambda_2 \lambda_1 k_a}(\alpha_2 \beta_2 \beta_1)_{\nu_2 \nu_1} = \sqrt{2} \pi A(k_2) A(k_1) (\sqrt{2} C + 1)^{1/2} (\lambda_2 + 1)^{-1/2} \quad (147)$$

$$\times G(0\lambda_2)\lambda_2(\lambda_1 k_a)(C, E_1, E_1, A; k_2 k_1)$$

$$\times C^{\lambda_2}(E_1)_{\nu_2} C^{\lambda_1}(E_1)_{\nu_1} F^{\lambda_2 \lambda_1 k_a}(\alpha_2 \beta_2 \beta_1)_{\nu_2 \nu_1}$$

$$H^{k_a}(\alpha_2 \beta_2 \beta_1)_{\nu_2 \nu_1} = \sum_{\lambda_2 \lambda_1} H^{\lambda_2 \lambda_1 k_a}(\alpha_2 \beta_2 \beta_1)_{\nu_2 \nu_1}, \quad (148)$$

wobei der Wertebereich von (λ_2, λ_1) für festes (ν_2, ν_1) in der Summe in Glg.148 durch Tab.9 festgelegt ist, folgt zusammenfassend für den Absorptionsquerschnitt Glg.144:

$$\sigma = \sigma_{00} + \sigma_{01} P_1(\gamma) + \sigma_{10} P_1(\gamma) + \sigma_{03} P_3(\gamma) + \sigma_{30} P_3(\gamma)$$

$$+ \sigma_{31} P_3(\gamma) P_1(\gamma) + \sigma_{13} P_1(\gamma) P_3(\gamma)$$

$$+ \sigma_{33} P_3(\gamma) P_3(\gamma) + \sigma_{11} P_3(2) P_3(\gamma) \quad (149)$$

$$\begin{aligned}
 b_{00} &= H_{00}^0 q^0 + H_{00}^2 q^2 + H_{00}^4 q^4 \\
 b_{01} &= H_{01}^0 q^0 + H_{01}^2 q^2 + H_{01}^4 q^4 \\
 b_{10} &= H_{10}^0 q^0 + H_{10}^2 q^2 + H_{10}^4 q^4 \\
 b_{03} &= H_{03}^1 q^1 + H_{03}^3 q^3 \\
 b_{30} &= H_{30}^1 q^1 + H_{30}^3 q^3 \\
 b_{31} &= H_{31}^1 q^1 + H_{31}^3 q^3 \\
 b_{13} &= H_{13}^1 q^1 + H_{13}^3 q^3 \\
 b_{11} &= H_{11}^0 q^0 + H_{11}^2 q^2 + H_{11}^4 q^4 \\
 b_{33} &= H_{33}^0 q^0 + H_{33}^2 q^2
 \end{aligned} \tag{150}$$

$$(q_0^{ka}(A) \equiv q^{ka} \text{ und } H^{ka}(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)_{r_i, r_j} \equiv H_{r_i, r_j}^{ka})$$

Bei vollständig zirkular oder linear in x- oder y-Richtung polarisierten Strahlen sind, wie in Abschnitt 4.1.2, Glg. 18, 19 beschrieben, vier Typen von Polarisationsexperimenten mit je vier Polarisierungen möglich. Mit den gleichen Abkürzungen wie in Abschnitt 4.1.3,

$$b_{q_2 q_1}; \underline{\underline{b}}_{p_2 p_1}^{exp.} = (b_{q_2 q_1})^T \tag{151}$$

für die experimentellen Querschnitte und

$$b_{r_2 r_1}; \underline{\underline{b}}_{p_2 p_1}^{theo.} = (b_{r_2 r_1})^T \tag{152}$$

für die Polarisationskomponenten der Querschnitte, kann die lineare Beziehung zwischen den experimentellen Querschnitten und den Polarisationskomponenten für ein bestimmtes Polarisationsexperiment (p_2, p_1) ,

$$b_{q_2 q_1} = b_{00} + b_{r_2 0} P_{r_2}(2) + b_{0 r_1} P_{r_1}(1) + b_{r_2 r_1} P_{r_2}(2) P_{r_1}(1), \tag{153}$$

in Matrixschreibweise zusammengefasst werden:

$$\underline{\underline{b}}_{p_2 p_1}^{exp.} = A \underline{\underline{b}}_{p_2 p_1}^{theo.}$$

$$A = \begin{pmatrix} + & + & + & + \\ + & + & - & - \\ + & - & + & - \\ + & - & - & + \end{pmatrix}$$

Die Matrix A ist symmetrisch und proportional zu ihrer eigenen Inversen,

$$A^{-1} = A/4 \quad (156)$$

Durch Messung der sechzehn Querschnitte oder neun linear unabhängigen davon können alle neun Polarisationskomponenten experimentell bestimmt werden, siehe die Diskussion von Polarisationsmessungen in Abschnitt 4.1.3.

Nach Glg.150 genügt zur Bestimmung der fünf Dichtetensoren die Kenntnis von z.B. σ_{01} , σ_{10} , σ_{11} für k_a gerade und von z.B. σ_{03} , σ_{30} für k_a ungerade. Zur Bestimmung dieser Polarisationskomponenten genügen zwei Polarisationsexperimente, $(p_2, p_1) = (l, l)$ und (c, c) , wobei jeweils alle vier Polarisierungen gemessen werden müssen. Die Polarisationskomponenten σ_{00} und σ_{33} , die dabei ebenfalls bestimmt werden, können zur Normierung und Kontrolle verwendet werden. Die Dichtetensoren können dann durch Inversion der linearen Gleichungssysteme

$$\begin{pmatrix} \sigma_{01} \\ \sigma_{10} \\ \sigma_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{01}^0 & H_{01}^2 & H_{01}^4 \\ H_{10}^0 & H_{10}^2 & H_{10}^4 \\ H_{11}^0 & H_{11}^2 & H_{11}^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q^0 \\ q^2 \\ q^4 \end{pmatrix} \quad (157)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{03} \\ \sigma_{30} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{03}^1 & H_{03}^3 \\ H_{30}^1 & H_{30}^3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q^1 \\ q^3 \end{pmatrix} \quad (158)$$

bestimmt werden. Die festen Strahlrichtungen, bei denen die polarisationsabhängigen Querschnitte gemessen werden, müssen daher so gewählt werden, dass die Determinanten der Koeffizientenmatrizen in Glg.157 und 158 nicht verschwinden. Die Matricelemente sind nach Glg.148 Summen über die Funktion Glg.146 und damit Linearkombinationen der im Anhang 4 aufgeführten Winkelfunktionen, wobei die Koeffizienten proportional zu den Korrelationskoeffizienten sind. Zur Untersuchung der Regularität und zur Inversion der linearen Gleichungssysteme Gl.157 und 158 ist daher die Kenntnis der Korrelationskoeffizienten bzw. der entsprechenden atomaren Parameter erforderlich. Für $J_C = J_A \pm 2$, $J_A \pm 1$, J_A sind dies einer, drei bzw. sechs atomare Parameter, so dass nur für den Spezialfall $J_C = J_A \pm 2$ die Koeffizientenmatrix proportional zum Betragsquadrat des gekoppelten reduzierten Matricelements ist und damit durch von der Atomstruktur unabhängige Funktionen der Drehimpulsparameter und Tensorränge festgelegt ist. In den übrigen drei Fällen, $J_C = J_A \pm 1$, J_A , müssen die atomaren Parameter vorher durch Untersuchung der Winkelkorrelationen bei Zwei- bzw. Dreiphotonenprozessen an dem betreffenden Übergang bei den Frequenzen k_1 und k_2 experimentell bestimmt oder mit den in Abschnitt 3.1 erwähnten Methoden berechnet werden.

Wenn die Atome im Niveau A lediglich ausgerichtet sind, verschwinden die Dichtetensoren mit $k_a = 1, 3$, so dass zur Bestimmung der Dichtetensoren nur die linearen Beziehungen Glg.157 erforderlich sind. Die entsprechenden Polarisationskomponenten des Absorptionsquerschnitts σ_{01} , σ_{10} und σ_{11} können durch die vier Polarisationsmessungen vom Typ (1,1), also durch Messung der linear-linearen Polarisationskorrelation allein, bestimmt werden.

Die Bestimmung der atomaren Polarisation oder Ausrichtung kann nach dem gleichen Verfahren durch Untersuchung des Rayleigh- und Ramanstreuquerschnitts oder der Übergangswahrscheinlichkeit für Zweiphotonenemission erfolgen. Dabei sind die Vorzeichenfaktoren

$$(-1)^{J_2} \text{ und } (-1)^{J_1 + J_2}$$

in der Korrelationsfunktion zu beachten. Dasselbe gilt für zweistufige Zweiphotonenprozesse wie zweistufige Zweiphotonenabsorption, Fluoreszenz nach Absorption oder Zweiphotonenkaskadenemission. Der atomare Parameter, das

Produkt der reduzierten Matrixelemente bzw. Oszillatorstärken, tritt dabei nur als Proportionalitätsfaktor auf. Die in Tab.12 aufgeführten Kombinationen der Tensorränge mit $\lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade sind nach Abschnitt 3.4 bei zweistufigen Zweiphotonenprozessen, im Gegensatz zu resonanten Zweiphotonenprozessen unter Berücksichtigung der nichtresonanten Beiträge, nicht erlaubt.

Anhang

A1 Berechnung der jm-Koeffizienten für Einphotonenübergänge

Bei der Untersuchung des Einphotonenabsorptionsquerschnitts tritt folgende Summe über ein Produkt von fünf Wignerkoeffizienten auf:

$$\sum_{\pi_B \pi_{B'} \pi \pi' \pi_A \pi_{A'}} \sum_{\substack{L' \lambda \\ \pi - \pi' \mu}} (-1)^{\alpha_1} \begin{pmatrix} J_B & L & J_A \\ -\pi_B & \pi & \pi_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{B'} & L' & J_{A'} \\ -\pi_{B'} & \pi' & \pi_{A'} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ \pi - \pi' & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{B'} & J_B & k_b \\ -\pi_{B'} & \pi_B & q_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_A & J_A & k_a \\ -\pi_{A'} & \pi_A & q_a \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\alpha_1 = J_B - \pi_B + J_{B'} - \pi_{B'} + L' + \pi' + J_{B'} + \pi_{B'} + J_{A'} + \pi_{A'}$$

Die Funktion Glg.1 enthält die sechs kontrahierten Drehimpulsparameter J_B , L , J_A , $J_{B'}$, L' , $J_{A'}$, die in je zwei Wignerkoeffizienten auftreten und über deren Projektionen summiert wird, sowie die drei freien Drehimpulsparameter k_b , λ und k_b , über deren Projektionen nicht summiert wird. Funktionen dieser Art, die von Drehimpulsparametern und magnetischen Quantenzahlen abhängen, werden als jm-Koeffizienten bezeichnet und können mit den algebraischen und graphischen Methoden von Yutsis, Levinson und Vanagas (1962) untersucht werden. Dieses Verfahren sowie die Schreib- und Sprechweise dieser Autoren wird nun anhand Glg.1 kurz beschrieben und dabei der Ausdruck Glg.3.51 hergeleitet. Diese Umformung kann auch mit elementaren Methoden leicht durchgeführt werden (Steffen und Alder 1975a).

Durch Umkehrung der Vorzeichen der Projektionen zweier Wignerkoeffizienten und Umformung des Phasenfaktors erhält man die Standardform des jm-Koeffizienten Glg.1, in der die Projektionen der kontrahierten Drehimpulsparameter J mit paarweise entgegengesetzten Vorzeichen der Phase (J-M) auftreten:

$$(-1)^{k_b - q_b} \sum_{\pi_B \pi_{B'} \pi \pi' \pi_A \pi_{A'}} \sum_{\substack{L' \lambda \\ \pi - \pi' \mu}} (-1)^{\Phi_1} \begin{pmatrix} J_B & L & J_A \\ \pi_B & -\pi & -\pi_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{B'} & L' & J_{A'} \\ -\pi_{B'} & \pi' & \pi_{A'} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ \pi - \pi' & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{B'} & J_B & k_b \\ \pi_{B'} & -\pi_B & -q_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{A'} & J_A & k_a \\ -\pi_{A'} & \pi_A & q_a \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$\Phi_1 = J_B - \pi_B + J_{B'} - \pi_{B'} + J_A - \pi_A + J_{A'} - \pi_{A'} + L - \pi + L' - \pi'$$

Die Summe in Glg.2 wird mit

$$R(\sqrt{B}L\sqrt{A}, \sqrt{B}'L'\sqrt{A}'; k_b \lambda k_a) \quad (3)$$

abgekürzt und kann in einen Wignerkoeffizienten und einen 9j-Koeffizienten, der von den neun kontrahierten Drehimpulsparametern $J_B, L, J_A, J_{B'}, L', J_{A'}, k_b \lambda k_a$, aber nicht mehr von den Projektionen q_b, μ, q_a abhängt, faktorisiert werden:

$$(-q_b \mu q_a) R(\sqrt{B}L\sqrt{A}, \sqrt{B}'L'\sqrt{A}'; k_b \lambda k_a). \quad (4)$$

Der 9j-Koeffizient in Glg.4 ergibt sich aus dem jm-Koeffizienten Glg.3 durch Kontraktion mit dem Wignerkoeffizienten in Glg.4:

$$\sum_{q_b \mu q_a} R(\sqrt{B}L\sqrt{A}, \sqrt{B}'L'\sqrt{A}'; k_b \lambda k_a) (-q_b \mu q_a) \quad (5)$$

$$= \sum_{q_b \mu q_a} \sum_{\substack{\pi_B \pi_A \\ \pi_{B'} \pi_{A'}}} (-1)^{\Phi_1 + k_b - q_b + \lambda - \mu + k_a - q_a} \times (\sqrt{B} L \sqrt{A})_{\pi_B - \pi - \pi_A} (\sqrt{B}' L' \sqrt{A}')_{-\pi_{B'} \pi' \pi_{A'}} \quad (6)$$

$$\times (-q_b - \mu - q_a)_{\pi - \pi' \mu} (\sqrt{B} \sqrt{B} k_b)_{\pi_{B'} - \pi_B q_b} (\sqrt{A}' \sqrt{A} k_a)_{-\pi_{A'} \pi_A q_a}$$

$$\Psi_1 \equiv \Phi_1 + k_b - q_b + \lambda - \mu + k_a - q_a,$$

wobei in Glg.6 die Vorzeichen der Projektionen des Wignerkoeffizienten in Glg.5 umgekehrt und die Auswahlregeln für die Projektionen verwendet wurden. Der j-Koeffizient Glg.5 lässt sich durch das Diagramm Bild A1 darstellen. Ein Knoten des Diagramms entspricht einem Wignerkoeffizienten und die drei davon ausgehenden Linien den drei Drehimpulsparametern des Wignerkoeffizienten. Die Richtung der Linie gibt das Vorzeichen der Projektion des der Linie zugeordneten Drehimpulsparameters an, und das Vorzeichen eines Knotens gibt die Reihenfolge der drei Drehimpulsparameter des entsprechenden Wignerkoeffizienten in der algebraischen Darstellung an.

Alle algebraischen Umformungen, die an einem Produkt von Wignerkoeffizienten vorgenommen werden können, entsprechen in eindeutig umkehrbarer Weise einer graphischen Umformung eines solchen Diagramms. Die algebraischen Sätze, die daraus hergeleiteten graphischen Regeln und die damit

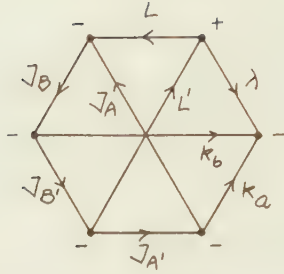


Bild A1
9j-Koeffizient

verbundene Sprechweise werden im folgenden verwendet, ohne dass dies im einzelnen erläutert und begründet wird. Je nach Bedarf wird die algebraische oder die graphische Methode oder beide gemeinsam verwendet.

Durch Umkehrung der Richtung der Linien λ , L , J_B , k_a , k_b und J_A , sowie der Vorzeichen der Knoten $(J_B \cdot J_B k_b)$ und $(J_A \cdot J_A k_a)$ erhält man aus Bild A1 das folgende Diagramm, multipliziert mit einem Phasenfaktor $(-1)^{\beta_1}$:

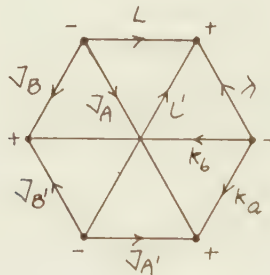


Bild A2
9j-Koeffizient
Standardform

$$\beta_1 = k_a + k_b + J_A + J_A' + J_B + J_B' \quad (7)$$

Das Diagramm Bild A2 ist die Standardform eines 9j-Koeffizienten der 1. Art, der als eine einfache Summe über ein Produkt von drei 6j-Koeffizienten dargestellt werden kann:

$$\left\{ \begin{matrix} \mathcal{J}_B & \mathcal{L} & \mathcal{J}_A \\ \mathcal{J}_{B'} & \mathcal{L}' & \mathcal{J}_{A'} \\ k_b & \lambda & k_a \end{matrix} \right\} = \sum_x (2x+1) (-1)^{2x} \left\{ \begin{matrix} \mathcal{J}_B & \mathcal{L} & \mathcal{J}_A \\ \mathcal{J}_{A'} & k_a & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \mathcal{J}_{B'} & \mathcal{L}' & \mathcal{J}_{A'} \\ \mathcal{L} & x & \lambda \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k_b & \lambda & k_a \\ x & \mathcal{J}_B & \mathcal{J}_{B'} \end{matrix} \right\}. \quad (8)$$

Der 9j-Koeffizient hat folgende Symmetrieeigenschaften: Bei einer geraden Permutation der Zeilen oder Spalten und bei einer Transposition der Parameter bezüglich der Haupt- oder Nebendiagonale ändert sich der 9j-Koeffizient nicht. Bei einer ungeraden Permutation der Zeilen oder Spalten wird der 9j-Koeffizient mit einem Phasenfaktor $(-1)^R$ multipliziert, wobei R gleich der Summe aller Drehimpulsparameter des 9j-Koeffizienten ist. Aus der zweiten Symmetrieeigenschaft folgt die Auswahlregel: der 9j-Koeffizient ist gleich null, falls zwei Zeilen gleich sind und die Summe der Drehimpulsparameter ungerade ist, Glg. 9.

$$\left\{ \begin{matrix} \mathcal{J}_B & \mathcal{L} & \mathcal{J}_A \\ \mathcal{J}_B & \mathcal{L} & \mathcal{J}_A \\ k_b & \lambda & k_a \end{matrix} \right\} = 0 \quad \text{für } k_b + \lambda + k_a \text{ ungerade} \quad (9)$$

Falls einer der Drehimpulsparameter null ist, vereinfacht sich der 9j-Koeffizient zu einem 6j-Koeffizienten, multipliziert mit einem Phasen- und Gewichtungsfaktor. Mit $k_a=0$ gilt:

$$\left\{ \begin{matrix} \mathcal{J}_B & \mathcal{L} & \mathcal{J}_A \\ \mathcal{J}_{B'} & \mathcal{L}' & \mathcal{J}_{A'} \\ k_b & \lambda & 0 \end{matrix} \right\} = \delta(\mathcal{J}_A, \mathcal{J}_{A'}) \delta(k_b, \lambda) (2\mathcal{J}_A+1)^{-1/2} (2\lambda+1)^{-1/2} \times (-1)^{\mathcal{J}_{B'}+\mathcal{L}+\lambda+\mathcal{J}_A} \left\{ \begin{matrix} \mathcal{J}_B & \mathcal{L} & \mathcal{J}_A \\ \mathcal{L}' & \mathcal{J}_{B'} & \lambda \end{matrix} \right\}. \quad (10)$$

Für $\lambda=0$ gilt:

$$\begin{Bmatrix} J_B & L & J_A \\ J_{B'} & L' & J_{A'} \\ k_b & 0 & k_a \end{Bmatrix} = \delta(L, L') \delta(k_a, k_b) (\sqrt{L+1})^{-1/2} (\sqrt{k_a+1})^{-1/2} \times (-1)^{J_{A'}+J_B+k_a+L} \begin{Bmatrix} J_A & J_B & L \\ J_{B'} & J_{A'} & k_a \end{Bmatrix}. \quad (11)$$

Für $k_b=0$ gilt

$$\begin{Bmatrix} J_B & L & J_A \\ J_{B'} & L' & J_{A'} \\ 0 & \lambda & k_a \end{Bmatrix} = \delta(J_B, J_{B'}) \delta(\lambda, k_a) (\sqrt{J_B+1})^{-1/2} (\sqrt{\lambda+1})^{-1/2} \times (-1)^{L'+J_A+\lambda+J_B} \begin{Bmatrix} L & J_A & J_B \\ J_{A'} & L' & \lambda \end{Bmatrix}. \quad (12)$$

Falls zwei Drehimpulsparameter null sind, vereinfachen sich die 6j-Koeffizienten zu 3j-Koeffizienten. Mit $k_a=k_b=0$ gilt:

$$\begin{Bmatrix} J_B & L & J_A \\ J_{B'} & L' & J_{A'} \\ 0 & \lambda & 0 \end{Bmatrix} = \delta(J_A, J_{A'}) \delta(J_B, J_{B'}) \delta(L, L') \delta(\lambda, 0) \times [k_a+1] (\sqrt{L+1}) (\sqrt{J_B+1})^{-1/2} \{ J_B & L & J_A \}. \quad (13)$$

Der 3j-Koeffizient $\{J_B L J_A\}$ in Glg.13 ist gleich eins, wenn J_B, L, J_A die Dreiecksregel erfüllen, und andernfalls gleich null. Für $k_b=\lambda=0$ ist $\delta(\lambda, 0)$ durch $\delta(k_a, 0)$ und für $\lambda=k_a=0$ ist $\delta(\lambda, 0)$ durch $\delta(k_b, 0)$ zu ersetzen.

Der jm-Koeffizient für die Einphotonenemission kann durch Umkehrung der Vorzeichen der Projektionen dreier Wignerkoefizienten und Umformung des Vorzeichenfaktors auf Standardform gebracht werden:

$$\begin{aligned} & (-1)^{k_b-q_b+\lambda-\mu} \sum_{\substack{\pi_B \pi \pi_A \\ \pi_{B'} \pi' \pi_{A'}}} (-1)^{\Phi} \begin{pmatrix} J_B & L & J_A \\ \pi_B & \pi & \pi_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{B'} & L' & J_{A'} \\ -\pi_{B'} & -\pi' & \pi_{A'} \end{pmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} L & L' & \lambda \\ -\pi \pi' & -\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_B & J_B & k_b \\ \pi_B & -\pi_B & -q_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{A'} & J_A & k_a \\ -\pi_{A'} & \pi_A & q_a \end{pmatrix} \\ & = (-1)^{k_b-q_b+\lambda-\mu} R(J_B L J_A, J_{B'} L' J_{A'}; -q_b - \mu, q_a). \quad (14) \end{aligned}$$

Dabei wurde verwendet, dass L und M ganzzahlig sind. Der jm-Koeffizient Glg.14 faktorisiert wie der jm-Koeffizient Glg.4 in einen Wignerkoeffizienten und einen 9j-Koeffizienten mit dem gleichen Vorzeichenfaktor und ist daher durch Glg.3.71 gegeben.

Im Abschnitt 3.3.1 wurde die Abkürzung Glg.3.52 für 9j-Koeffizienten Glg.8, multipliziert mit einem Vorzeichen- und Gewichts faktor, eingeführt:

$$R^{k_b \lambda k_a} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_{A'}) \equiv (\sqrt{k_b + 1})^{J_B} (\sqrt{\lambda + 1})^{J_A} (\sqrt{k_a + 1})^{J_{A'}} \times R(J_B L J_A, J_{B'} L' J_{A'}, k_b \lambda k_a). \quad (15)$$

Für $J_B = J_{B'}$, $L = L'$ und $J_A = J_{A'}$ wird Glg.15 weiter abgekürzt:

$$R^{k_b \lambda k_a} (J_B, L, J_A) \equiv R^{k_b \lambda k_a} (J_B J_B, L L, J_A J_A) \quad (16)$$

Wenn einer oder zwei der Drehimpulsparameter k_b , λ , k_a verschwinden, vereinfachen sich die Funktionen Glg.15 entsprechend Glg.10 bis 13 für die 9j-Koeffizienten:

$$R^{k_b \lambda 0} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_{A'}) = R^{\lambda \lambda 0} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_A) \delta_{k_b \lambda} \delta_{J_A J_{A'}} \quad (17)$$

$$R^{k_b 0 k_a} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_{A'}) = R^{k_a 0 k_a} (J_B J_{B'}, L L, J_A J_{A'}) \delta_{k_b k_a} \delta_{L L'} \quad (18)$$

$$R^{0 \lambda k_a} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_{A'}) = R^{0 \lambda \lambda} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_{A'}) \delta_{\lambda k_a} \delta_{J_B J_{B'}} \quad (19)$$

$$R^{0 0 k_a} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_{A'}) = R^{0 0 0} (J_B L J_A) \delta_{J_B J_{B'}} \delta_{L L'} \delta_{J_A J_{A'}} \delta_{k_a 0} \quad (20)$$

$$R^{0 \lambda 0} (J_B J_{B'}, L L', J_A J_{A'}) = R^{0 0 0} (J_B L J_A) \delta(\lambda, 0) \delta_{J_B J_{B'}} \delta_{L L'} \delta_{J_A J_{A'}} \quad (21)$$

$$R^{K_6 0 0}(\mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'}, LL', \mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'}) \quad (22)$$

$$= R^{0 0 0}(\mathcal{J}_B L \mathcal{J}_A) \delta_{K_6 0} \delta_{\mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'}} \delta_{LL'} \delta_{\mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'}}$$

$$R^{0 0 0}(\mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'}, LL', \mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'}) \quad (23)$$

$$= R^{0 0 0}(\mathcal{J}_B L \mathcal{J}_A) \delta_{\mathcal{J}_B \mathcal{J}_{B'}} \delta_{LL'} \delta_{\mathcal{J}_A \mathcal{J}_{A'}} .$$

A2 Berechnung der jm-Koeffizienten für Zwei-, Drei-, und N-Photonenübergänge

Bei der Untersuchung des Zweiphotonenabsorptionsquerschnitts tritt folgende Summe über ein Produkt von acht Wignerkoeffizienten auf:

$$\sum_{\substack{\pi_C \pi_{\lambda} \pi_B \pi_{\lambda'} \pi_A \\ \pi_{C'} \pi_{\lambda'} \pi_{B'} \pi_{\lambda''} \pi_{A'}}} (-1)^{\alpha_{\lambda}} \begin{pmatrix} J_C' & J_C & k_C \\ -\pi_C' & \pi_C & q_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_{\lambda} & L_{\lambda'} & \lambda_{\lambda} \\ \pi_{\lambda} & -\pi_{\lambda'} & \mu_{\lambda} \end{pmatrix} \quad (24)$$

$$\times \begin{pmatrix} L_{\lambda} & L_{\lambda'} & \lambda_{\lambda} \\ \pi_{\lambda} & -\pi_{\lambda'} & \mu_{\lambda} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{A'} & J_A & k_A \\ -\pi_{A'} & \pi_A & q_A \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} J_C & L_{\lambda} & J_B \\ -\pi_C & \pi_{\lambda} & \pi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_B & L_{\lambda'} & J_A \\ -\pi_B & \pi_{\lambda'} & \pi_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_C' & L_{\lambda'} & J_{B'} \\ -\pi_C' & \pi_{\lambda'} & \pi_{B'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{B'} & L_{\lambda''} & J_{A'} \\ -\pi_{B'} & \pi_{\lambda''} & \pi_{A'} \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{\lambda} = J_C - \pi_C + J_B - \pi_B + J_C' - \pi_C' + J_{B'} - \pi_{B'} + L_{\lambda} + \pi_{\lambda} + L_{\lambda'} + \pi_{\lambda'} + J_C' + \pi_C' + J_{A'} + \pi_{A'}$$

Der jm-Koeffizient Glg.24 enthält die zehn kontrahierten Drehimpulsparameter $J_C, L_{\lambda}, J_B, L_{\lambda'}, J_A, J_C', L_{\lambda'}, J_{B'}, L_{\lambda''}, J_{A'}$ und die vier freien Drehimpulsparameter $k_C, \lambda_{\lambda}, \lambda_{\lambda'}, k_A$. Durch Umkehrung der Vorzeichen der Projektionen von drei Wignerkoeffizienten und Umformung des Vorzeichenfaktors erhält man die Standardform des jm-Koeffizienten Glg.24:

$$(-1)^{k_C - q_C} \sum_{\substack{\pi_C \pi_{\lambda} \pi_B \pi_{\lambda'} \pi_A \\ \pi_{C'} \pi_{\lambda'} \pi_{B'} \pi_{\lambda''} \pi_{A'}}} (-1)^{\Phi_{\lambda}} \quad (25)$$

$$\begin{pmatrix} J_C' & J_C & k_C \\ \pi_C' & -\pi_C & -q_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_{\lambda} & L_{\lambda'} & \lambda_{\lambda} \\ \pi_{\lambda} & -\pi_{\lambda'} & \mu_{\lambda} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_{\lambda} & L_{\lambda'} & \lambda_{\lambda} \\ \pi_{\lambda} & -\pi_{\lambda'} & \mu_{\lambda} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{A'} & J_A & k_A \\ -\pi_{A'} & \pi_A & q_A \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} J_C & L_{\lambda} & J_B \\ \pi_C & -\pi_{\lambda} & \pi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_B & L_{\lambda'} & J_A \\ -\pi_B & -\pi_{\lambda'} & -\pi_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_C' & L_{\lambda'} & J_{B'} \\ -\pi_C' & \pi_{\lambda'} & \pi_{B'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{B'} & L_{\lambda''} & J_{A'} \\ -\pi_{B'} & \pi_{\lambda''} & \pi_{A'} \end{pmatrix}$$

$$\Phi_{\lambda} = J_C - \pi_C + J_C' - \pi_C' + L_{\lambda} - \pi_{\lambda} + L_{\lambda'} - \pi_{\lambda'} + J_B - \pi_B + J_{B'} - \pi_{B'} + L_{\lambda} - \pi_{\lambda} + L_{\lambda'} - \pi_{\lambda'} + J_A - \pi_A + J_{A'} - \pi_{A'}$$

Die Summe in Glg.25 wird mit

$$R(\mathcal{J}_C L_2 \mathcal{J}_B L_1 \mathcal{J}_A; \mathcal{J}_C' L_2' \mathcal{J}_B' L_1' \mathcal{J}_A'; k_C \lambda_C \lambda_1 k_a)_{-q_C \mu_C \mu_1 q_a} \quad (26)$$

abgekürzt und kann nach einem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten, der die vier freien Drehimpulsparameter $k_C \lambda_C \lambda_1 k_a$ enthält, entwickelt werden:

$$\sum_{k_b} (k_C \lambda_C \lambda_1 k_a)_{-q_C \mu_C \mu_1 q_a} R_{k_b}(\mathcal{J}_C L_2 \mathcal{J}_B L_1 \mathcal{J}_A; \mathcal{J}_C' L_2' \mathcal{J}_B' L_1' \mathcal{J}_A'; k_C \lambda_C \lambda_1 k_a)_{-q_C \mu_C \mu_1 q_a} = \sum_{k_b} (-1)^{k_b - q_b} (k_C \lambda_C k_b)_{-q_C \mu_C q_b} (k_b \lambda_1 k_a)_{-q_b \mu_1 q_a} \quad (27)$$

Der Entwicklungskoeffizient in Glg.27 ist ein 15j-Koeffizient, der sich aus dem jm-Koeffizienten Glg.26 durch Kontraktion mit dem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten

$$(k_C \lambda_C \lambda_1 k_a)_{-q_C \mu_C \mu_1 q_a} = \sum_{q_b} (-1)^{k_b - q_b} (k_C \lambda_C k_b)_{-q_C \mu_C q_b} (k_b \lambda_1 k_a)_{-q_b \mu_1 q_a} \quad (28)$$

ergibt:

$$R_{k_b}(\mathcal{J}_C L_2 \mathcal{J}_B L_1 \mathcal{J}_A; \mathcal{J}_C' L_2' \mathcal{J}_B' L_1' \mathcal{J}_A'; k_C \lambda_C \lambda_1 k_a) \quad (29)$$

$$= \sum_{q_C \mu_C \mu_1 q_a} R(\mathcal{J}_C L_2 \mathcal{J}_B L_1 \mathcal{J}_A; \mathcal{J}_C' L_2' \mathcal{J}_B' L_1' \mathcal{J}_A'; k_C \lambda_C \lambda_1 k_a)_{-q_C \mu_C \mu_1 q_a} \times (k_C \lambda_C \lambda_1 k_a)_{-q_C \mu_C \mu_1 q_a}$$

$$= \sum_{q_C \mu_C q_b \mu_1 q_a} \sum_{\pi_C \pi_B \pi_A} (-1)^{\psi_4} (k_C \lambda_C k_b)_{-q_C \mu_C - q_b} (k_b \lambda_1 k_a)_{q_b \mu_1 - q_a} \quad (30)$$

$$\times (\mathcal{J}_C' \mathcal{J}_C k_C)_{(\pi_C' - \pi_C) q_C} (\mathcal{L}_2 \mathcal{L}_2' \lambda_C)_{(\pi_C - \pi_C' \mu_C)} (\mathcal{L}_1 \mathcal{L}_1' \lambda_1)_{(\pi_1 - \pi_1' \mu_1)} (\mathcal{J}_A' \mathcal{J}_A k_a)_{(-\pi_A' \pi_A) q_a}$$

$$\times (\mathcal{J}_C \mathcal{L}_2 \mathcal{J}_B)_{(\pi_C - \pi_C' \pi_B)} (\mathcal{J}_B \mathcal{L}_1 \mathcal{J}_A)_{(-\pi_B - \pi_1 - \pi_A)} (\mathcal{J}_C' \mathcal{L}_2' \mathcal{J}_B')_{(-\pi_C' \pi_B' \pi_B')} (\mathcal{J}_B' \mathcal{L}_1' \mathcal{J}_A')_{(-\pi_B' \pi_1' \pi_A')}$$

$$\psi_4 = \phi_4 + k_C - q_C + \lambda_C - \mu_C + k_b - q_b + \lambda_1 - \mu_1 + k_a - q_a.$$

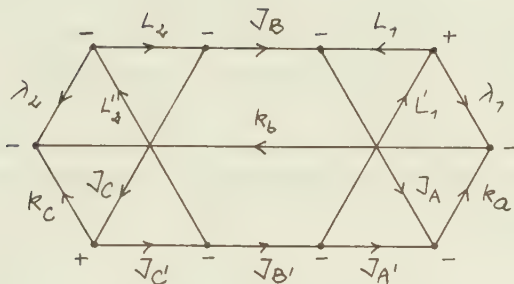


Bild A3
15j-Koeffizient

Der j-Koeffizient Glg.30 lässt sich durch das Diagramm Bild A3 darstellen. Durch Umkehrung der Richtung der Linie k_b und Separation über die Linien J_B , $J_{B'}$, k_b ergibt sich aus dem in Bild A3 gezeigten Diagramm das Produkt zweier Diagramme, die bis auf einen Vorzeichenfaktor jeweils dem Diagramm eines 9j-Koeffizienten entsprechen, s. Bild A4.

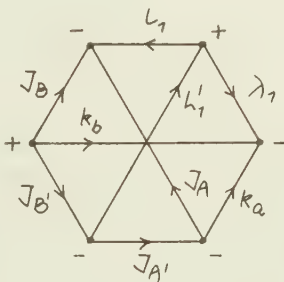
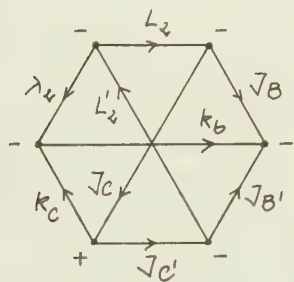


Bild A4
Faktorisierung des
15j-Koeffizienten

$$= (-1)^{J_C + J_C' + k_c + J_A + J_{A'} + k_a} \begin{Bmatrix} J_C & L_2 & J_B \\ J_C' & L_2' & J_B' \\ k_c & \lambda_2 & k_b \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_B & L_1 & J_A \\ J_B' & L_1' & J_A' \\ k_b & \lambda_1 & k_a \end{Bmatrix} \quad (31)$$

Zusammenfassend ergibt sich damit für den jm-Koeffizienten Glg.24:

$$(-1)^{k_c - q_c} \sum_{k_b} \begin{pmatrix} k_c & \lambda_2 & \lambda_1 & k_a \\ -q_c & \mu_2 & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} k_b (\pm k_b + 1)$$

$$x(-1)^{J_C+J_{C'}+K_C+J_A+J_{A'}+K_A} \begin{Bmatrix} J_C L_C J_B \\ J_{C'} L_{C'} J_{B'} \\ K_C \lambda_C K_B \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_B L_1 J_A \\ J_{B'} L_1' J_{A'} \\ K_B \lambda_1 K_A \end{Bmatrix} \quad (32)$$

Der jm-Koeffizient Glg.3.105, der bei der Untersuchung des Rayleigh- und Ramanstreuquerschnitts auftritt, unterscheidet sich vom jm-Koeffizienten Glg.24 durch den Vorzeichenfaktor

$$(-1)^{L_C+M_C+L_{C'}+M_{C'}} \quad (33)$$

und die Umkehrung der Vorzeichen von M_2 und M_2' . Durch Umkehrung der Vorzeichen der Projektionen im Wignerkoeffizienten

$$\begin{pmatrix} L_C & L_{C'} & \lambda_C \\ M_C & -M_{C'} & \mu_C \end{pmatrix} \quad (34)$$

Umformung des zusätzlichen Phasenfaktors und Umkehrung der Vorzeichen von M_2 und M_2' lässt sich der jm-Koeffizient Glg.3.105 durch den jm-Koeffizienten Glg.26 ausdrücken,

$$(-1)^{K_C+q_C+\lambda_C-\mu_C} R(J_C L_C J_B L_1 J_A, J_{C'} L_{C'} J_{B'} L_1' J_{A'}, K_C \lambda_C \lambda_1 K_A, -q_C -\mu_C \mu_1 q_A) \quad (35)$$

der sich von Glg.25 nur durch den Vorzeichenfaktor

$$(-1)^{\lambda_C-\mu_C} \quad (36)$$

und die Umkehrung des Vorzeichens von μ_2 unterscheidet. Dieser jm-Koeffizient lässt sich wie Glg.26 nach dem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten

$$\begin{pmatrix} K_C \lambda_C \lambda_1 K_A \\ -q_C -\mu_C \mu_1 q_A \end{pmatrix}_{K_B} \equiv \sum_{q_B} (-1)^{K_B+q_B} \begin{pmatrix} K_C \lambda_C K_B \\ -q_C -\mu_C q_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_B \lambda_1 K_A \\ -q_B \mu_1 q_A \end{pmatrix} \quad (37)$$

entwickeln. Die 15j-Koeffizienten, die dabei als Entwicklungskoeffizienten auftreten, sind gleich den Koeffizienten Glg.29.

Der jm-Koeffizient Glg.3.112, der bei der Untersuchung der Übergangswahrscheinlichkeit für die Zweiphotonenemission auftritt, unterscheidet sich von den jm-Koeffizienten Glg.24 durch den Vorzeichenfaktor

$$(-1)^{L_C+M_C+L_{C'}+M_{C'}+L_1+M_1+L_1'+M_1'} \quad (38)$$

und die Umkehrung der Vorzeichen von M_2 , M_2' und M_1 , M_1' . Durch analoge Umformungen wie bei dem jm-Koeffizienten Glg.3.105 lässt sich dieser durch den jm-Koeffizienten Glg.24 ausdrücken,

$$(-1)^{k_c - q_c + \lambda_2 - \mu_2 + \lambda_1 - \mu_1} R(J_{C L_2} J_{B L_1} J_{A L_1} J_{C' L_2'} J_{B' L_1'} J_{A'}; k_c \lambda_2 \lambda_1 k_a) (-q_c - \mu_2 - \mu_1 q_a) \quad (39)$$

und nach dem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten

$$(-1)^{k_c \lambda_2 \lambda_1 k_a} (-q_c - \mu_2 - \mu_1 q_a) k_b \quad (40)$$

entwickeln, wobei die gleichen Entwicklungskoeffizienten wie in Glg.27 auftreten.

Bei der Untersuchung des Dreiphotonenabsorptionsquerschnitts tritt folgende Summe über ein Produkt von elf Wignerkoeffizienten auf:

$$\begin{aligned} & \sum_{\pi_D \pi_3 \pi_C \pi_2 \pi_B \pi_1 \pi_A} (-1)^{\alpha_3} (J_{D'} J_D k_a) (L_3 L_3' \lambda_3) \\ & \pi_{D'} \pi_{B'} \pi_{C'} \pi_{2'} \pi_{B'} \pi_{1'} \pi_{A'} \times (L_2 L_2' \lambda_2) (L_1 L_1' \lambda_1) (J_{A'} J_A k_a) \\ & \pi_{D'} \pi_{B'} \pi_{C'} \pi_{2'} \pi_{B'} \pi_{1'} \pi_{A'} \times (L_2 L_2' \lambda_2) (L_1 L_1' \lambda_1) (J_{A'} J_A k_a) \\ & \times (J_D L_3 J_C) (J_C L_2 J_B) (J_B L_1 J_A) \\ & \times (J_{D'} L_3' J_{C'}) (J_{C'} L_2' J_{B'}) (J_{B'} L_1' J_{A'}) \\ & \alpha_3 = J_D - \pi_D + J_C - \pi_C + J_B - \pi_B + J_{D'} - \pi_{D'} + J_{C'} - \pi_{C'} + J_{B'} - \pi_{B'} \\ & + L_3 + \pi_3 + L_2' + \pi_2' + L_1 + \pi_1 + J_D + \pi_D + J_{A'} + \pi_{A'} . \end{aligned} \quad (41)$$

Der jm-Koeffizient Glg.41 enthält die vierzehn kontrahierten Drehimpulsparameter $J_D L_3 J_C L_2 J_B L_1 J_A$, $J_{D'} L_3' J_{C'} L_2' J_{B'} L_1' J_{A'}$ und die fünf freien Drehimpulsparameter $k_a \lambda_3 \lambda_2 \lambda_1 k_a$. Durch Umkehrung der Vorzeichen der Projektionen von vier Wignerkoeffizienten und Umformung des Vorzeichenfaktors erhält man die Standardform des jm-Koeffizienten Glg.41: -

$$(-1)^{k_a - q_a} \sum_{\substack{\pi_D \pi_3 \pi_c \pi_4 \pi_B \pi_1 \pi_A \\ \pi_D \pi_3' \pi_c' \pi_4' \pi_B' \pi_1' \pi_A'}} (-1)^{\Phi_3} \quad (42)$$

$$\times \begin{pmatrix} \sqrt{D} & \sqrt{D} & k_a \\ \pi_D & -\pi_D & -q_a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & l_3' & \lambda_3 \\ \pi_3 & -\pi_3' & \mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_4 & l_4' & \lambda_4 \\ \pi_4 & -\pi_4' & \mu_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_1' & \lambda_1 \\ \pi_1 & -\pi_1' & \mu_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{A} & \sqrt{A} & k_a \\ -\pi_A & \pi_A & q_a \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} \sqrt{D} & l_3 & \sqrt{C} \\ \pi_D & -\pi_3 & \pi_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{C} & l_4 & \sqrt{B} \\ -\pi_c & -\pi_4 & \pi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{B} & l_1 & \sqrt{A} \\ -\pi_B & -\pi_1 & -\pi_A \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} \sqrt{D}' & l_3' & \sqrt{C}' \\ -\pi_D' & \pi_3' & \pi_c' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{C}' & l_4' & \sqrt{B}' \\ -\pi_c' & \pi_4' & \pi_B' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{B}' & l_1' & \sqrt{A}' \\ -\pi_B' & \pi_1' & \pi_A' \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \Phi_3 = & \sqrt{D} - \pi_D + \sqrt{D}' - \pi_D' + l_3 - \pi_3 + l_3' - \pi_3' + \sqrt{C} - \pi_c + \sqrt{C}' - \pi_c' \\ & + l_4 - \pi_4 + l_4' - \pi_4' + \sqrt{B} - \pi_B + \sqrt{B}' - \pi_B' + l_1 - \pi_1 + l_1' - \pi_1' \\ & + \sqrt{A} - \pi_A + \sqrt{A}' - \pi_A' . \end{aligned}$$

Die Summe in Glg.42 wird mit

$$R \begin{pmatrix} \sqrt{D} l_3 \sqrt{C} l_4 \sqrt{B} l_1 \sqrt{A}, \sqrt{D} l_3' \sqrt{C}' l_4' \sqrt{B}' l_1' \sqrt{A}', k_a \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 k_a \\ -q_a \mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a \end{pmatrix} \quad (43)$$

abgekürzt und kann nach einem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten, der die fünf freien Drehimpulsparameter $k_a \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 k_a$ enthält, entwickelt werden:

$$\begin{aligned} & \sum_{k_c k_b} \begin{pmatrix} k_a \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 k_a \\ -q_a \mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a \end{pmatrix} k_c k_b (\sqrt{k_c} + 1)(\sqrt{k_b} + 1) \quad (44) \\ & \times R_{k_c k_b} (\sqrt{D} l_3 \sqrt{C} l_4 \sqrt{B} l_1 \sqrt{A}, \sqrt{D} l_3' \sqrt{C}' l_4' \sqrt{B}' l_1' \sqrt{A}', k_a \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 k_a) \end{aligned}$$

Der Entwicklungskoeffizient in Glg.44 ist ein 21j-Koeffizient, der sich aus dem jm-Koeffizienten Glg.43 durch Kontraktion mit dem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} k_a \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 k_a \\ -q_a \mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a \end{pmatrix} k_c k_b = & \sum_{q_c q_b} (-1)^{k_c - q_c + k_b - q_b} \quad (45) \\ & \times \begin{pmatrix} k_a \lambda_3 k_c \\ -q_a \mu_3 q_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_c \lambda_4 k_b \\ -q_c \mu_4 q_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_b \lambda_1 k_a \\ -q_b \mu_1 q_a \end{pmatrix} \end{aligned}$$

ergibt:

$$R_{k_c k_b} (\sqrt{D} l_3 \sqrt{C} l_4 \sqrt{B} l_1 \sqrt{A}, \sqrt{D} l_3' \sqrt{C}' l_4' \sqrt{B}' l_1' \sqrt{A}', k_a \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 k_a) \quad (46)$$

$$= \sum_{q_a \mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a} R(J_D L_3 J_C L_2 J_B L_1 J_A J_D' L_3' J_C' L_2' J_B' L_1' J_A')^{k_a \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 k_a} \times (-q_a \mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a)^{k_c k_b}$$

$$= \sum_{q_a \mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a} \sum_{\substack{\pi_D \pi_3 \pi_C \pi_2 \pi_B \pi_1 \pi_A \\ \pi_D' \pi_3' \pi_C' \pi_2' \pi_B' \pi_1' \pi_A'}} (-1)^{\psi_3} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} & \times (k_a \lambda_3 k_c) (k_c \lambda_2 k_b) \times (k_b \lambda_1 k_a) \\ & \times (J_D' J_D k_a) (L_3 L_3' \lambda_3) (L_2 L_2' \lambda_2) (L_1 L_1' \lambda_1) (J_A' J_A k_a) \\ & \times (\pi_D' - \pi_D q_a) (\pi_3 - \pi_3' \mu_3) (\pi_2 - \pi_2' \mu_2) (\pi_1 - \pi_1' \mu_1) (\pi_A' - \pi_A q_a) \\ & \times (J_D L_3 J_C) (J_C L_2 J_B) (J_B L_1 J_A) \\ & \times (\pi_D - \pi_3 \pi_C) (-\pi_C - \pi_2 \pi_B) (-\pi_B - \pi_1 \pi_A) \\ & \times (J_D' L_3' J_C') (J_C' L_2' J_B') (J_B' L_1' J_A') \\ & \times (-\pi_D' - \pi_3' \pi_C') (-\pi_C' - \pi_2' \pi_B') (-\pi_B' - \pi_1' \pi_A') \end{aligned}$$

$$\psi_3 = \Phi_3 + k_a - q_a + \lambda_3 - \mu_3 + \lambda_2 - \mu_2 + \lambda_1 - \mu_1 + k_a - q_a.$$

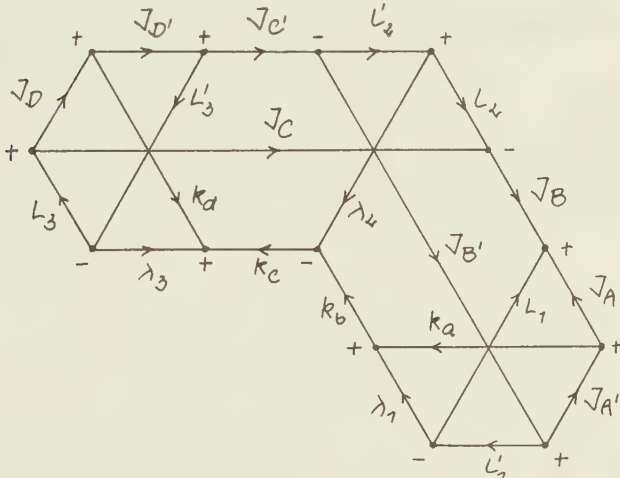


Bild A5
21j-Koeffizient

Der j-Koeffizient Glg.47 lässt sich durch das Diagramm Bild A5 darstellen. Durch Umkehrung der Richtung der Linien k_c und k_b und Separation über die Linien J_c , J_c' , k_c und J_b , J_b' und k_b ergibt sich aus Bild A5 das Produkt von den drei Diagrammen Bild A6, die bis auf einen Vorzeichenfaktor jeweils dem Diagramm eines 9j-Koeffizienten entsprechen.

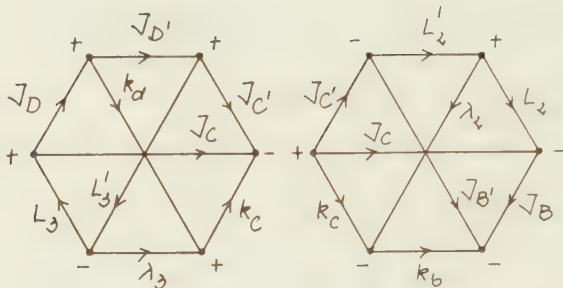
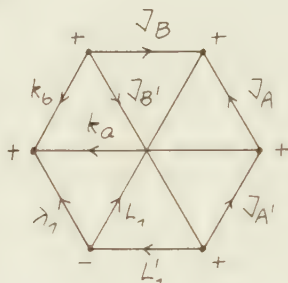


Bild A6

Faktorisierung des
21j-Koeffizienten



$$(-1)^{j_D + j_{D'} + k_a + j_A + j_{A'} + k_a} \begin{pmatrix} j_D & l_3 & j_C \\ j_{D'} & l'_3 & j_{C'} \\ k_a & \lambda_3 & k_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_C & l_4 & j_B \\ j_{C'} & l'_4 & j_{B'} \\ k_C & \lambda_4 & k_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_B & l_1 & j_A \\ j_{B'} & l'_1 & j_{A'} \\ k_B & \lambda_1 & k_A \end{pmatrix} \quad (48)$$

Zusammenfassend ergibt sich damit für den jm-Koeffizienten Glg.41:

$$(-1)^{k_a - q_a} \sum_{k_C k_B} (-q_a \mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a) k_C k_B (2k_C + 1)(2k_B + 1) \quad (49)$$

$$\times (-1)^{j_D + j_{D'} + k_a + j_A + j_{A'} + k_a}$$

$$\times \begin{pmatrix} j_D & l_3 & j_C \\ j_{D'} & l'_3 & j_{C'} \\ k_a & \lambda_3 & k_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_C & l_4 & j_B \\ j_{C'} & l'_4 & j_{B'} \\ k_C & \lambda_4 & k_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_B & l_1 & j_A \\ j_{B'} & l'_1 & j_{A'} \\ k_B & \lambda_1 & k_A \end{pmatrix}.$$

Der jm-Koeffizient, der bei der Untersuchung der Hyperrayleigh- und Hyperramanstreuung auftritt, hat die Standardform

$$(-1)^{k_a - q_a + \lambda_3 - \mu_3} \quad (50)$$

$$\times R(j_D l_3 j_C l_4 j_B l_1 j_A, j_{D'} l'_3 j_{C'} l'_4 j_{B'} l'_1 j_{A'}, k_a \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 k_a) (-q_a \mu_3 \mu_4 \mu_1 q_a)$$

und lässt sich, wie schon für die jm-Koeffizienten Glg.35 und 39 genauer ausgeführt wurde, nach dem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten

$$\begin{pmatrix} k_a & \lambda_3 & \lambda_2 & \lambda_1 & k_a \\ -q_a & \mu_3 & \mu_2 & \mu_1 & q_a \end{pmatrix} k_c k_b \quad (51)$$

entwickeln. Dabei sind die Entwicklungskoeffizienten durch die jm-Koeffizienten Glg.49 gegeben.

Bei der Untersuchung des N-Photonenabsorptionsquerschnitts tritt die folgende Summe über ein Produkt von 3N+2 Wignerkoeffizienten auf:

$$\sum_{\pi_{A_N} \pi_N \dots \pi_1 \pi_{A_0}} (-1)^{\kappa_N} \begin{pmatrix} J_{A_N}' & J_{A_N} & k_{A_N} \\ -\pi_{A_N}' & \pi_{A_N} & q_{A_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{A_0}' & J_{A_0} & k_{A_0} \\ -\pi_{A_0}' & \pi_{A_0} & q_{A_0} \end{pmatrix} \quad (52)$$

$$\pi_{A_N}' \pi_N' \dots \pi_1' \pi_{A_0}' \times \begin{pmatrix} L_N & L_N' & \lambda_N \\ \pi_N - \pi_N' & \mu_N & \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} L_1 & L_1' & \lambda_1 \\ \pi_1 - \pi_1' & \mu_1 & \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} J_{A_N} & L_N \dots L_1 & J_{A_0} \\ -\pi_{A_N} & \pi_N \dots \pi_1 & \pi_{A_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{A_N}' & L_N' \dots L_1' & J_{A_0}' \\ -\pi_{A_N}' & \pi_N' \dots \pi_1' & \pi_{A_0}' \end{pmatrix}$$

Der jm-Koeffizient Glg.52 enthält die 2N+1 kontrahierten Drehimpulsparameter $J_{A_N}, L_N, \dots, L_1, J_{A_0}, J_{A_N}', L_N', \dots, L_1', J_{A_0}'$ und die N+2 freien Drehimpulsparameter $k_{A_N}, \lambda_N, \dots, \lambda_1, k_{A_0}$

Er kann durch Umkehrung der Vorzeichen der Projektionen des ersten Wignerkoeffizienten sowie des zweiten verallgemeinerten Wignerkoeffizienten in Glg.52, anschliessende Umkehrung der Vorzeichen von $\pi_{A_N-1} \dots \pi_{A_1}$ und Umformung des Vorzeichenfaktors analog zu Glg.25 und 42 auf die Standardform

$$(-1)^{k_{A_N} - q_{A_N}} R(J_{A_N} L_N \dots L_1 J_{A_1}, J_{A_N}' L_N' \dots L_1' J_{A_0}', k_{A_N} \lambda_N \dots \lambda_1 k_{A_0}) \quad (53)$$

$$(-q_{A_N} \mu_N \dots \mu_1 q_{A_0}) k_{A_N-1} \dots k_{A_1}$$

gebracht werden und nach dem verallgemeinerten Wignerkoeffizienten

$$\begin{pmatrix} k_{A_N} & \lambda_N \dots \lambda_1 & k_{A_0} \\ -q_{A_N} & \mu_N \dots \mu_1 & q_{A_0} \end{pmatrix} k_{A_N-1} \dots k_{A_1} \quad (54)$$

entwickelt werden. Als Entwicklungskoeffizienten treten dabei $3(2N+1)j$ -Koeffizienten auf, die sich durch Diagramme analog zu Bild A4 und A6 darstellen lassen. Nach Umkehrung der Richtung der Linien $k_{A_N-1} \dots k_{A_0}$

lassen sich diese Diagramme über die Linien

$$J_{A_{N-1}}, J'_{A_{N-1}}, K_{A_{N-1}}, \dots, J_{A_1}, J'_{A_1}, K_{A_1}$$

separieren. Dabei ergibt sich ein Produkt von N Diagrammen, die, abgesehen von einem Vorzeichenfaktor, jeweils dem Diagramm eines 9j-Koeffizienten entsprechen. Zusammenfassend ergibt sich damit für den jm-Koeffizienten Glg.52:

$$\begin{aligned}
 & (-1)^{K_{A_N} - q_{A_N}} \sum_{K_{A_{N-1}} \dots K_{A_1}} (K_{A_N} \lambda_N \dots \lambda_1 K_{A_0}) \quad (55) \\
 & \quad (-q_{A_N} \mu_N \dots \mu_1 q_{A_0} K_{A_{N-1}} \dots K_{A_1}) \\
 & \times (\sqrt{K_{A_{N-1}} + 1}) \dots (\sqrt{K_{A_1} + 1}) (-1)^{J_{A_N} + J'_{A_N} + K_{A_N} + J_{A_0} + J'_{A_0} + K_{A_0}} \\
 & \times \left\{ \begin{matrix} J_{A_N} & L_N & J_{A_{N-1}} \\ J'_{A_N} & L'_N & J'_{A_{N-1}} \\ K_{A_N} & \lambda_N & K_{A_{N-1}} \end{matrix} \right\} \dots \left\{ \begin{matrix} J_{A_1} & L_1 & J_{A_0} \\ J'_{A_1} & L'_1 & J'_{A_0} \\ K_{A_1} & \lambda_1 & K_{A_0} \end{matrix} \right\}.
 \end{aligned}$$

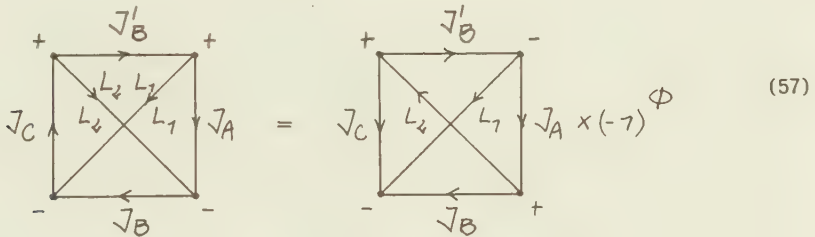
A3 Berechnung der Umkopplungskoeffizienten für Zwei- und Dreiphotonenübergänge

Für die Entwicklung des verallgemeinerten Wignerkoeffizienten in Abschnitt 3.3.2 wurde in Glg.3.79 ein Umkopplungskoeffizient verwendet, der nach Yutsis, Levinson und Vanagas (1962) durch

(56)

$$A(J_C L_1 L_2 J_A) J'_B J_B = (4J'_B + 1) \sum_{m_C m_1 m_2 m_A} \begin{pmatrix} J_C & L_2 & L_1 & J_A \\ -m_C & m_2 & m_1 & m_A \end{pmatrix} J'_B \times \begin{pmatrix} J_C & L_1 & L_2 & J_A \\ -m_C & m_1 & m_2 & m_A \end{pmatrix} J_B$$

gegeben ist. Die Summe über die Projektionen wird in Standardform durch das Diagramm Glg.57 dargestellt.

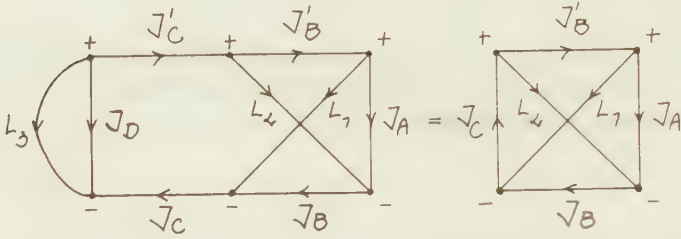


$$(57)$$

$$= (-1)^{J_B + J'_B + L_1 + L_2} \begin{Bmatrix} J'_B & J_C & L_2 \\ J_B & J_A & L_1 \end{Bmatrix} \quad (58)$$

Für die Entwicklung der verallgemeinerten Wignerkoeffizienten in Abschnitt 3.3.3 wurden in den Glg.3.119 bis 3.123 fünf Umkopplungskoeffizienten verwendet. Diese sind wie in Glg.56 durch eine Summe über das Produkt der beiden verallgemeinerten Wignerkoeffizienten definiert und werden im folgenden wie in Glg.58 durch Diagramme sowie nach geeigneten Umformungen der Diagramme durch Standard 3nj-Koeffizienten mit $n \leq 3$ ausgedrückt.

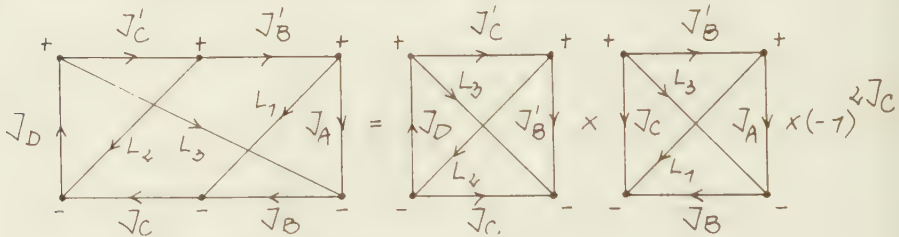
$$(\mathcal{L}J'_C + 1)^{-1}(\mathcal{L}J'_B + 1)^{-1}A(J_D \mathcal{L}_3 \mathcal{L}_1 \mathcal{L}_4 J_A)J'_C J'_B J_C J_B$$



$$\times \delta(J_C, J'_C)(\mathcal{L}J_C + 1)^{-1} \{J_D \mathcal{L}_3 J_C\}$$

$$= \delta(J_C, J'_C)(\mathcal{L}J_C + 1)^{-1} \{J_D \mathcal{L}_3 J_C\} \begin{Bmatrix} J'_B J_C \mathcal{L}_4 \\ J_B J_A \mathcal{L}_1 \end{Bmatrix} \times (-1)^{J_B + J'_B + \mathcal{L}_4 + \mathcal{L}_1} \quad (59)$$

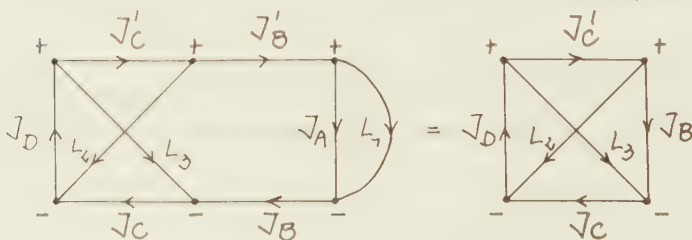
$$(\mathcal{L}J'_C + 1)^{-1}(\mathcal{L}J'_B + 1)^{-1}A(J_D \mathcal{L}_4 \mathcal{L}_1 \mathcal{L}_3 J_A)J'_C J'_B J_C J_B$$



$$= (-1)^{J_C + J'_C + J_B + J'_B + \mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_4 + \mathcal{L}_3} \times$$

$$\begin{Bmatrix} J'_C J_D \mathcal{L}_3 \\ J_C J'_B \mathcal{L}_4 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J'_B J_C \mathcal{L}_3 \\ J_B J_A \mathcal{L}_1 \end{Bmatrix} \quad (60)$$

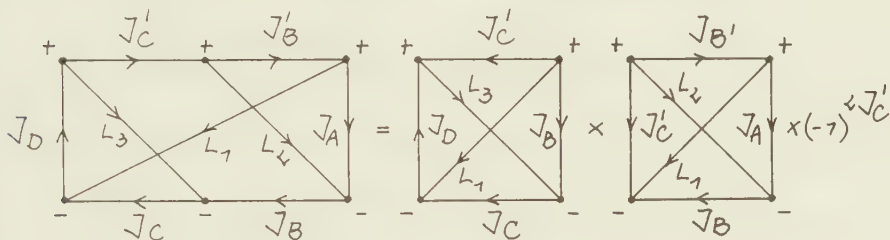
$$(\mathcal{L}J'_C + 1)^{-1}(\mathcal{L}J'_B + 1)^{-1}A(J_D \mathcal{L}_4 \mathcal{L}_3 \mathcal{L}_1 J_A)J'_C J'_B J_C J_B$$



$$\times \delta(J_B, J'_B)(\mathcal{L}J_B + 1)^{-1} \{J_B \mathcal{L}_1 J_A\}$$

$$= \delta(J'_B, J_B) (\sqrt{J_B + 1})^{-1} \{ J_B L_1 J_A \} \begin{Bmatrix} J'_C J_D L_3 \\ J_C J_B L_4 \end{Bmatrix} \times (-1)^{J_C + J'_C + L_4 + L_3} \quad (61)$$

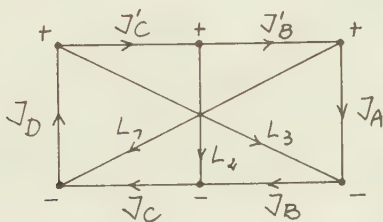
$$(\sqrt{J'_C + 1})^{-1} (\sqrt{J'_B + 1})^{-1} A(J_D L_1 L_3 L_4 J_A) J'_C J'_B, J_C J_B$$



$$= (-1)^{J_C + J'_C + J_B + J'_B + L_4 + L_3 + \sqrt{J'_C}}$$

$$\times \begin{Bmatrix} J'_C J_D L_3 \\ J_C J_B L_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J'_B J'_C L_4 \\ J_B J_A L_1 \end{Bmatrix} \quad (62)$$

$$(\sqrt{J'_C + 1}) (\sqrt{J'_B + 1}) A(J_D L_1 L_2 L_3 J_A) J'_C J'_B, J_C J_B$$



$$= (-1)^{J_C + J'_C + J_B + J'_B + \sqrt{J'_C}} \begin{Bmatrix} J'_B J_A L_1 \\ J'_C L_3 J_D \\ L_4 J_B J_A \end{Bmatrix} \quad (63)$$

A4 Winkelfunktionen für spezielle Zweier- und Dreierkorrelationsfunktionen

Die neun Polarisationskomponenten der speziellen Zweierkorrelationsfunktion Glg. 4.146 werden in dem im Abschnitt 4.2.2 gewählten Koordinatensystem durch folgende Winkelfunktionen beschrieben, s. Glg. 4.146 und Abschnitt 3.5.2:

$$F^{\lambda_2 \lambda_1 k a}(\alpha_2 \beta_2 \beta_1) \begin{matrix} 0 & 0 \\ \rightarrow & 0 \\ 0 & 3 \\ \rightarrow & 3 \end{matrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} d_{0,0}^{\lambda_2}(\beta_2) d_{0,0}^{\lambda_1}(\beta_1)$$

$$+ i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k a \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} d_{\mu,0}^{\lambda_2}(\beta_2) d_{-\mu,0}^{\lambda_1}(\beta_1) \cos \mu \alpha_2$$

für $\lambda_2 + \lambda_1 + k a$ gerade bzw.

$$+ i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k a \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} d_{\mu,0}^{\lambda_2}(\beta_2) d_{-\mu,0}^{\lambda_1}(\beta_1) \sin \mu \alpha_2$$

für $\lambda_2 + \lambda_1 + k a$ ungerade

(64)

$$F^{\lambda_2 \lambda_1 k a}(\alpha_2 \beta_2 \beta_3) \begin{matrix} 0 & 1 \\ \rightarrow & 1 \end{matrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} d_{0,0}^{\lambda_2}(\beta_2) (d_{0,1}^{\lambda_1}(\beta_1) + d_{0,-1}^{\lambda_1}(\beta_1))$$

$$+ i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k a \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} d_{\mu,0}^{\lambda_2}(\beta_2) (d_{-\mu,1}^{\lambda_1}(\beta_1) + d_{-\mu,-1}^{\lambda_1}(\beta_1)) \cos \mu \alpha_2$$

für $\lambda_2 + \lambda_1 + k a$ gerade

$$+ i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k a \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} d_{\mu,0}^{\lambda_2}(\beta_2) (d_{-\mu,1}^{\lambda_1}(\beta_1) - d_{-\mu,-1}^{\lambda_1}(\beta_1)) \sin \mu \alpha_2$$

für $\lambda_2 + \lambda_1 + k a$ ungerade

(65)

$$F^{\lambda_2 \lambda_1 k_a}(\alpha_2 \beta_2 \beta_1)_{10}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k_a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (\alpha_{0,2}^{\lambda_2}(\beta_2) + \alpha_{0,-2}^{\lambda_2}(\beta_2)) \alpha_{0,0}^{\lambda_1}(\beta_1)$$

$$+ 2 \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k_a \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} (\alpha_{\mu,2}^{\lambda_2}(\beta_2) + \alpha_{\mu,-2}^{\lambda_2}(\beta_2)) \alpha_{-\mu,0}^{\lambda_1}(\beta_1) \cos \mu \alpha_2$$

für $\lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade

$$+ i \sum_{\mu \geq 0} \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k_a \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} (\alpha_{\mu,2}^{\lambda_2}(\beta_2) + \alpha_{\mu,-2}^{\lambda_2}(\beta_2)) \alpha_{-\mu,0}^{\lambda_1}(\beta_1) \sin \mu \alpha_2$$

für $\lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade

(66)

$$F^{\lambda_2 \lambda_1 k_a}(\alpha_2 \beta_2 \beta_1)_{11}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k_a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (\alpha_{0,2}^{\lambda_2}(\beta_2) + \alpha_{0,-2}^{\lambda_2}(\beta_2)) (\alpha_{0,1}^{\lambda_1}(\beta_1) + \alpha_{0,-1}^{\lambda_1}(\beta_1))$$

$$+ 2 \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k_a \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} (\alpha_{\mu,2}^{\lambda_2}(\beta_2) + \alpha_{\mu,-2}^{\lambda_2}(\beta_2)) \times (\alpha_{-\mu,1}^{\lambda_1}(\beta_1) + \alpha_{-\mu,-1}^{\lambda_1}(\beta_1)) \cos \mu \alpha_2$$

für $\lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ gerade

$$+ i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_2 & \lambda_1 & k_a \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} (\alpha_{\mu,2}^{\lambda_2}(\beta_2) + \alpha_{\mu,-2}^{\lambda_2}(\beta_2)) \times (\alpha_{-\mu,1}^{\lambda_1}(\beta_1) + \alpha_{-\mu,-1}^{\lambda_1}(\beta_1)) \sin \mu \alpha_2$$

für $\lambda_2 + \lambda_1 + k_a$ ungerade.

(67)

Die siebenundzwanzig Polarisationskomponenten der speziellen Dreierkorrelationsfunktion Glg.4.50 werden in dem im Abschnitt 4.1.3 gewählten Koordinatensystem durch folgende Winkelfunktionen beschrieben, s. Glg.4.50 und Abschnitt 3.5.3:

$$F^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(\alpha_3 \beta_3 \beta_4) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 0 \\ 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 3 \\ 3 & 0 & 3 \\ 3 & 3 & 0 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} a_{0,0}^{\lambda_3}(\beta_3) a_{0,0}^{\lambda_4}(\beta_4)$$

$$+ 2i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} a_{\mu,0}^{\lambda_3}(\beta_3) a_{-\mu,0}^{\lambda_4}(\beta_4) \cos \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ gerade

$$+ 2i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} a_{\mu,0}^{\lambda_3}(\beta_3) a_{-\mu,0}^{\lambda_4}(\beta_4) \sin \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ ungerade

(68)

$$F^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(\alpha_3 \beta_3 \beta_4) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 3 & 1 \\ 3 & 0 & 1 \\ 3 & 3 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ 0 & -2 & 2 \end{pmatrix} a_{0,0}^{\lambda_3}(\beta_3) a_{-2,0}^{\lambda_4}(\beta_4)$$

$$+ 2i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & -2-\mu & 2 \end{pmatrix} a_{\mu,0}^{\lambda_3}(\beta_3) a_{-2-\mu,0}^{\lambda_4}(\beta_4) \cos \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ gerade

$$+ 2i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & -2-\mu & 2 \end{pmatrix} a_{\mu,0}^{\lambda_3}(\beta_3) a_{-2-\mu,0}^{\lambda_4}(\beta_4) \sin \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ ungerade

(69)

$$F^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(\alpha_3 \beta_3 \beta_4)_{0 \ 1 \ 0}$$

$$\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 3 \\ 3 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 3 \end{matrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} a_{0,0}^{\lambda_3}(\beta_3) (a_{0,1}^{\lambda_4}(\beta_4) + a_{0,-1}^{\lambda_4}(\beta_4))$$

$$+ 2i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} a_{\mu,0}^{\lambda_3}(\beta_3) (a_{-\mu,1}^{\lambda_4}(\beta_4) + a_{-\mu,-1}^{\lambda_4}(\beta_4)) \cos \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ gerade

$$+ i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} a_{\mu,0}^{\lambda_3}(\beta_3) (a_{-\mu,1}^{\lambda_4}(\beta_4) - a_{-\mu,-1}^{\lambda_4}(\beta_4)) \sin \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ ungerade

(70)

$$F^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(\alpha_3 \beta_3 \beta_4)_{1 \ 0 \ 0}$$

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 3 \\ 1 & 3 & 0 \\ 1 & 3 & 3 \end{matrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (a_{0,1}^{\lambda_3}(\beta_3) + a_{0,-1}^{\lambda_3}(\beta_3)) a_{0,0}^{\lambda_4}(\beta_4)$$

$$+ 2i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} (a_{\mu,1}^{\lambda_3}(\beta_3) + a_{\mu,-1}^{\lambda_3}(\beta_3)) a_{-\mu,0}^{\lambda_4}(\beta_4) \cos \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ gerade

$$+ i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} (a_{\mu,1}^{\lambda_3}(\beta_3) - a_{\mu,-1}^{\lambda_3}(\beta_3)) a_{-\mu,0}^{\lambda_4}(\beta_4) \sin \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ ungerade

(71)

$$F \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 (\alpha_3 \beta_3 \beta_4) \begin{smallmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$$

$$= 4 \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ 0 & -\lambda_4 & \lambda_4 \end{pmatrix} \alpha_{0,0}^{\lambda_3}(\beta_3) \alpha_{\lambda_4, -\lambda_4}^{\lambda_4}(\beta_4)$$

$$+ 4 \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & \lambda_4 - \mu & -\lambda_4 \end{pmatrix} \alpha_{\mu, 0}^{\lambda_3}(\beta_3) \alpha_{\lambda_4 - \mu, -\lambda_4}^{\lambda_4}(\beta_4) \cos \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ gerade

$$+ 4i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & \lambda_4 - \mu & -\lambda_4 \end{pmatrix} \alpha_{\mu, 0}^{\lambda_3}(\beta_3) \alpha_{\lambda_4 - \mu, -\lambda_4}^{\lambda_4}(\beta_4) \sin \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ ungerade

(72)

$$F \lambda_3 \lambda_4 \lambda_1 (\alpha_3 \beta_3 \beta_4) \begin{smallmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{smallmatrix}$$

$$= 4 \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ 0 & -\lambda_4 & \lambda_4 \end{pmatrix} \alpha_{\lambda_4, 0}^{\lambda_3}(\beta_3) \alpha_{\lambda_4, 0}^{\lambda_4}(\beta_4)$$

$$+ 4 \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & \lambda_4 - \mu & -\lambda_4 \end{pmatrix} \alpha_{\mu, -\lambda_4}^{\lambda_3}(\beta_3) \alpha_{\lambda_4 - \mu, 0}^{\lambda_4}(\beta_4) \cos \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ gerade

$$+ 4i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & \lambda_4 - \mu & -\lambda_4 \end{pmatrix} \alpha_{\mu, -\lambda_4}^{\lambda_3}(\beta_3) \alpha_{\lambda_4 - \mu, 0}^{\lambda_4}(\beta_4) \sin \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ ungerade

(73)

$$F^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(\alpha_3 \beta_3 \beta_4)_{110} \\ 113$$

$$= 4 \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \alpha_{4,0}^{\lambda_3}(\beta_3) \alpha_{4,0}^{\lambda_4}(\beta_4) \\ + 4 \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} (\alpha_{\mu,4}^{\lambda_3}(\beta_3) + \alpha_{\mu,-4}^{\lambda_4}(\beta_4)) \\ \times (\alpha_{-\mu,4}^{\lambda_3}(\beta_3) + \alpha_{-\mu,-4}^{\lambda_4}(\beta_4)) \cos \mu \alpha$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ gerade

$$+ i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} (\alpha_{\mu,4}^{\lambda_3}(\beta_3) + \alpha_{\mu,-4}^{\lambda_4}(\beta_4)) \\ \times (\alpha_{-\mu,4}^{\lambda_3}(\beta_3) + \alpha_{-\mu,-4}^{\lambda_4}(\beta_4)) \sin \mu \alpha$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ ungerade

(74)

$$F^{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_1}(\alpha_3 \beta_3 \beta_4)_{111}$$

$$= 2 \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ 0 & -4 & 4 \end{pmatrix} \alpha_{0,4}^{\lambda_3}(\beta_3) (\alpha_{-4,4}^{\lambda_4}(\beta_4) + \alpha_{4,4}^{\lambda_4}(\beta_4)) \\ + 4 \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & 4-\mu & -4 \end{pmatrix} \alpha_{\mu,-4}^{\lambda_3}(\beta_3) \\ \times (\alpha_{4-\mu,4}^{\lambda_4}(\beta_4) + \alpha_{-4-\mu,-4}^{\lambda_4}(\beta_4)) \cos \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ gerade

$$+ i \sum_{\mu \geq 1} \begin{pmatrix} \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_1 \\ \mu & 4-\mu & -4 \end{pmatrix} \alpha_{\mu,-4}^{\lambda_3}(\beta_3) \\ \times (\alpha_{4-\mu,4}^{\lambda_4}(\beta_4) + \alpha_{-4-\mu,-4}^{\lambda_4}(\beta_4)) \sin \mu \alpha_3$$

für $\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_1$ ungerade

(75)

Die Funktionen $d_{MM'}^J(\beta)$ sind die Matricelemente der Drehmatrix für Drehungen um einen Winkel β um die y-Achse (Biedenharn und Louck 1981a). Die oben aufgeführten Winkelfunktionen für ν_1 , ν_2 und ν_3 gleich 0 oder 3 entsprechen bis auf Phasen- und Normierungsfaktoren den von Lindner (1984) angegebenen Dreierkorrelationsfunktionen.

A5 Bemerkungen zum A^2 -Term

Der Operator der Wechselwirkung Atom-Strahlungsfeld enthält neben dem Beitrag $(e/m)\underline{A}(\underline{Q})\cdot\underline{P}$ noch einen Beitrag $(e^2/2m)\underline{A}(\underline{Q})\cdot\underline{A}(\underline{Q})$, sowie einen spinabhängigen Beitrag $(e/m)\underline{\nabla}\cdot\underline{A}(\underline{Q})\cdot\underline{S}$. Diese Beiträge werden in der Entwicklung der Winkelkorrelationstheorie in Kapitel 3 und 4 nicht berücksichtigt. Im folgenden wird kurz skizziert, wie diese ebenfalls in die Theorie mit einbezogen werden können. Durch Verwendung der Multipolentwicklung, Glg. 2.42-46, der Fourierkomponenten des Vektorpotentials und von Formeln für die Rotation einer Vektorkugelfunktion sowie das Skalarprodukt zweier Vektorkugelfunktionen (Biedenharn und Louck 1981a) werden diese Operatoren ebenfalls nach Tensoroperatoren vom Rang L mit bestimmter Parität und bestimmtem Transformationsverhalten bei Zeitumkehr entwickelt.

Die Symmetrieeigenschaften der spinabhängigen Multipoloperatoren sind vollständig analog zu denen des $\underline{A}\cdot\underline{P}$ Terms, Glg.2.54, und können daher in den Formeln für die Winkelkorrelationen einfach berücksichtigt werden, indem zu den reduzierten Matrixelementen der $\underline{A}\cdot\underline{P}$ Multipoloperatoren die der spinabhängigen Multipoloperatoren addiert werden.

Etwas anders verhält es sich mit dem A^2 -Term, der eine Bilinearform in den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ist und daher schon in Störungsrechnung erster Ordnung einen Beitrag zu den Übergangsmatrixelementen für Zweiphotonenprozesse liefert. Die Multipolentwicklung der entsprechenden Matrixelemente erster Ordnung kann jedoch mit Hilfe einer Umkopplungstransformation, ähnlich wie sie in den Glg. 3.79-82 für den zweiten Beitrag des $\underline{A}\cdot\underline{P}$ -Terms zum Übergangsmatrixelement zweiter Ordnung für die Zweiphotonenabsorption durchgeführt wurde, zur Multipolentwicklung der $\underline{A}\cdot\underline{P}$ und $\underline{\nabla}\cdot\underline{A}\cdot\underline{S}$ Beiträge zum Übergangsmatrixelement addiert werden. In analoger Weise lässt sich der A^2 -Term bei Multiphotonenübergängen beliebiger Ordnung durch Addition entsprechender Beiträge der Störungsentwicklung zu den gekoppelten reduzierten Übergangsmatrixelementen berücksichtigen. In der weiteren Entwicklung der Winkelkorrelationstheorie für Multiphotonenprozesse treten nur noch die gekoppelten reduzierten Matrixelemente als atomare Parameter auf. Deren genaue Zusammen-

mensetzung aus verschiedenen Beiträgen ist für die Untersuchung der Polarisations- und Richtungsabhängigkeit von Multiphotonenübergängen belanglos. Die Form der Winkelkorrelationsfunktionen und damit auch die Resultate für die Planung und Auswertung polarisations- und winkelabhängiger Messungen von Übergangswahrscheinlichkeiten und Querschnitten bleiben daher auch bei konsequenter Berücksichtigung des A^2 -Terms unverändert gültig. Umgekehrt können daher aber auch durch Winkelkorrelationsmessungen allein keine Aussagen über die mögliche Beteiligung dieser Beiträge zum Wechselwirkungsoperator an den Werten experimenteller Querschnitte gemacht werden.

Die oben angedeutete Behandlung des A^2 -Terms unterscheidet sich von der in der Literatur üblichen (siehe z.B. Sakurai 1967) wesentlich dadurch, dass die Näherung für grosse Wellenlängen nicht benutzt wird. Diese Näherung hat zur Folge, dass bei Zweiphotonenübergängen durch den A^2 -Term nur Übergänge induziert werden, bei denen der atomare Anfangszustand gleich dem Endzustand ist. Zweiphotonenabsorption und -emission sowie Ramanstreuung sind in dieser Näherung in erster Ordnung verboten. Die Diskussion des A^2 -Terms beschränkt sich in der Literatur daher meist auf die Rayleigh- bzw. für grosse Photonenenergien auf die Thomson-Streuung.

Literaturverzeichnis

- Alder, K. und A. Winther (1974), *Electromagnetic Excitation*, North-Holland, Amsterdam.
- Alder, K. und R.M. Steffen (1975), in: W.D. Hamilton (Ed.), *The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam.
- Altmann, K. und G. Strey (1972), *J. Mol. Spectroscopy* 44, 571.
- Andrä, H.J. (1979), in: W. Hanle, H. Kleinpoppen (Eds.), *Progress in Atomic Spectroscopy, Part B*, Plenum Press, New York.
- Apanasevich, P.A., R.I. Gintoft, V.S. Korolkov, A.G. Makhanev und G.A. Skripko (1973), *phys. stat. sol. (b)* 58, 745.
- Arnous E. und W. Heitler (1953), *Proc. Roy. Soc. (London) A* 220, 290.
- Axe, J.D., Jr. (1964), *Phys. Rev.* 136, A 42.
- Bain, A.J. und A.J. McCaffery (1984a), *Chem. Phys. Lett.* 108, 275.
- Bain, A.J. und A.J. McCaffery (1984b), *J. Chem. Phys.* 80, 5883.
- Bain, A.J. und A.J. McCaffery (1985a), *J. Chem. Phys.* 83, 2627.
- Bain, A.J. und A.J. McCaffery (1985b), *J. Chem. Phys.* 83, 2632.
- Bain, A.J. und A.J. McCaffery (1985c), *J. Chem. Phys.* 83, 2641.
- Biedenharn, L.C. und M.E. Rose (1953), *Rev. Mod. Phys.* 25, 729.
- Biedenharn, L.C. (1960), in: F. Ajzenberg-Selove (Ed.), *Nuclear Spectroscopy*, Academic Press, New York.
- Biedenharn, L.C. und J.D. Louck (1981a), *Angular Momentum in Quantum Physics: Theory and Application*, Addison Wesley.
- Biedenharn, L.C. und J.D. Louck (1981b), *Racah Wigner Algebra in Quantum Theory*, Addison Wesley.
- Blaton, J. (1931), *Z. Phys.* 69, 835.
- Blum, K. (1981), *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York, London.
- Böhm, A. (1979), *Quantum Mechanics*, Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin.
- Bosse, J. und H. Gabriel (1974), *Z. Phys.* 266, 283.
- Bray, R.G. und R.M. Hochstrasser (1976), *Mol. Phys.* 31, 1199.
- Breit, G. (1933), *Rev. Mod. Phys.* 5, 91.
- Breit, G. und E. Teller (1940), *Astrophys. J.* 91, 215.

- Berry, R.S. (1976), in: H. Kleinpoppen, M.R.C. McDowell (Eds.), *Electron and Photon Interactions with Atoms*, Plenum Press, New York.
- Camhy, C. und A.M. Dumont (1965), *Ann. Astrophys.* 28, 113.
- Case, D.A., G.M. McClelland und D.R. Herschbach (1978), *Mol. Phys.* 35, 541.
- Chien, R.-L., O.C. Mullins und R.S. Berry (1983), *Phys. Rev. A* 28, 2078
- Chien, R.-L. (1984), *J. Chem. Phys.* 81, 4023.
- Chiu, Y.-N. (1968), *J. Chem. Phys.* 48, 5702.
- Chiu, Y.-N. (1970), *J. Opt. Soc. Am.* 60, 607.
- Cotter D. und D.C. Hanna (1976), *J. Phys. B* 9, 2165.
- Craig, D.P. und T. Thirunamachandran (1984), *Molecular Quantum Electrodynamics*, Academic Press, New York.
- Dagenais, M., M. Downer, R. Neumann und N. Bloembergen (1981), *Phys. Rev. Lett.* 46, 561.
- Davidovitch L. und H.M. Nussenzweig (1980) in: A.O. Barut (Ed.), *Foundations of Radiation Theory and Quantum Electrodynamics*, Plenum, New York.
- Demtröder, W. (1981), *Laser Spectroscopy*, Springer Series in Chemical Physics Vol. 5, Springer Verlag, Berlin.
- Devons, S. und L.J.B. Goldfarb (1957), *Angular Correlations*, Encyclopedia of Physics Vol. 42, Ed.: S. Flügge, Springer Verlag, Berlin.
- Dirac, P.A.M. (1927a), *Proc. Roy. Soc. A* 114, 243.
- Dirac, P.A.M. (1927b), *Proc. Roy. Soc. A* 114, 710.
- Downer, M.C., A. Bivas und N. Bloembergen (1982), *Opt. Commun.* 41, 335.
- Downer, M.C. und A. Bivas (1983), *Phys. Rev. B* 28, 3677.
- Eicher, H. (1975), *IEEE J. Quantum Electronics* QE 11, 121.
- Fano, U. und G. Racah (1959), *Irreducible Tensorial Sets*, Academic Press, New York.
- Fano, U. und J.H. Macek (1973), *Rev. Mod. Phys.* 45, 553.
- Fedorov, A.F. und I.E. Tralle (1976), *Zh. Prikl. Spektrosk.* 24, 649.
- Ferguson, A.J. (1965), *Angular correlation methods in gamma-ray spectroscopy*, North Holland, Amsterdam.
- Fermi, E. (1932), *Rev. Mod. Phys.* 4, 87.
- Fick, E. (1979), *Einführung in die Grundlagen der Quantenmechanik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden.

- Flusberg, A., T. Mossberg und S.R. Hartmann (1976), *Phys. Rev. A* 14, 2146.
- Frauenfelder, H. und R.M. Steffen (1965), in: K. Siegbahn (Ed.), *Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy*, North Holland, Amsterdam.
- Friedrich, D.M. und W.M. McClain (1980), *Ann. Rev. Phys. Chem.* 31, 559.
- Gabriel, H. und J. Bosse (1971), in: H. van Krugten, B. van Nooijen (Eds.), *Proc. Intern. Conf. on Angular Correlations in Nuclear Disintegrations*, Rotterdam University Press, Groningen.
- Giacobino, E. und B. Cagnac (1980), in: E. Wolf (Ed.), *Progress in Optics*, Vol. XVII, North Holland, New York.
- Gill, R.D. (1975), *Gamma-Ray Angular Correlations*, Academic Press, New York.
- Göppert-Mayer, M. (1931), *Ann. Physik* 9, 273.
- Goldfarb, L.J.B. (1959), in: P.M. Endt, M. Demeur (Eds.), *Nuclear Reactions I*, North Holland, Amsterdam.
- Greene, C.H. und R.N. Zare (1982), *Ann. Rev. Phys. Chem.* 33, 119.
- Greene, C.H. und R.N. Zare (1983), *J. Chem. Phys.* 78, 6741.
- Grynberg, G., E. Giacobino, F. Biraben und B. Cagnac (1977), *J. de Physique* 38, 623.
- Grynberg, G. und B. Cagnac (1977), *Rep. Prog. Phys.* 40, 791.
- Güttinger, P. (1932), *Helv. Phys. Acta* 5, 237.
- Hamilton, D.R. (1940), *Phys. Rev.* 58, 122.
- Hanna, D.C., M.A. Yuratich und D. Cotter (1979), *Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules*, Springer, Berlin.
- Happer, W. (1972), *Rev. Mod. Phys.* 44, 169.
- Haroche, S. (1976), in: K. Shimoda (Ed.), *High Resolution Laser Spectroscopy*, Topics in Applied Physics, Vol. 13, Springer, Berlin.
- Heitler, W. (1954), *The Quantum Theory of Radiation*, 3rd ed., Clarendon Press, Oxford.
- House, L.L. (1970a), *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 10, 909.
- House, L.L. (1970b), *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 10, 1171.
- House, L.L. (1971), *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 11, 367.
- Jacobs, V.L. (1972), *J. Phys. B* 5, 2257.
- Jacobs, V.L. (1973), *J. Phys. B* 6, 1461.
- Judd, B.R. (1962), *Phys. Rev.* 127, 750.
- Judd, B.R. und D.R. Pooler (1982), *J. Phys. C* 15, 591.

- Kaul, R.D. (1966), J. Opt. Soc. Am. 56, 1262.
- Kielich, S. (1977), Sov. J. Quantum Electron. 7, 1471.
- Kielich, S. (1983), in: E. Wolf (Ed.), Progress in Optics, Vol. XX, North Holland, Amsterdam.
- Koningstein, J.A. (1972), Introduction to the Theory of the Raman Effect, D. Reidel, Dordrecht-Holland.
- Koningstein, J.A. und O. Sonnich Mortensen (1968), Phys. Rev. 168, 75.
- Kramers, H.A. und W. Heisenberg (1925), Z. Phys. 31, 681.
- Lamb, F.K. und D. Ter Haar (1971), Phys. Rep. 2, 253.
- Lambropoulos, P. (1976), Adv. At. Mol. Phys. 12, 87.
- Lambropoulos, M. und R.S. Berry (1973), Phys. Rev. A 8, 855.
- Letokhov, V.S. und V.P. Chebotaev (1977), Nonlinear Laser Spectroscopy, Springer, Berlin.
- Lewis, E.L. (1980), Phys. Rep. 58, 1.
- Lindner, A. (1984), Drehimpulse in der Quantenmechanik, Teubner, Stuttgart.
- Loge, G.W. (1982), Mol. Phys. 47, 225.
- Long, D.A. (1977), Raman Spectroscopy, McGraw Hill, London.
- Loudon, R. (1983), The Quantum Theory of Light, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford.
- McClain, W.M. und R.A. Harris (1977), in: E.C. Lim (Ed.), Excited States 3, Academic, New York.
- Messiah, A. (1961), Quantum Mechanics, North-Holland, Amsterdam, London.
- Metz, F., W.E. Howard, L. Wunsch, H.J. Neusser und E.W. Schlag (1978), Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 363, 381.
- Miles, R.B. und S.E. Harris (1973), IEEE J. Quantum Electronics 9, 470.
- Mortensen, S.O. und J.A. Koningstein (1968), J. Chem. Phys. 48, 3971.
- Moses, H.E. (1973), Phys. Rev. A 8, 1710.
- Moses, H.E. (1975), Phys. Rev. A 11, 2196.
- Moses, H.E. (1980), Phys. Rev. A 22, 2069.
- Ofelt, G.S. (1962), J. Chem. Phys. 37, 511.
- Omidvar, K. (1980), Phys. Rev. A 22, 1576.
- Omidvar, K. (1984), Phys. Rev. A 30, 2805.
- Omont, A., E.W. Smith und J. Cooper (1972), Astrophys. J. 175, 185.
- Omont, A., E.W. Smith und J. Cooper (1973), Astrophys. J. 182, 283.
- Omont, A. (1977), Prog. Quantum Electron. 5, 69.

- Peticolas, W.L. (1967), *Ann. Rev. Phys. Chem.* 18, 233.
- Placzek, G. und E. Teller (1933), *Z. Phys.* 81, 209.
- Placzek, G. (1934), in: E. Marx (Hrsg.), *Handbuch der Radiologie*, Bd. VI Teil II, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- Popp, M., G. Schäfer und E. Bodenstedt (1970), *Z. Physik* 240, 71.
- Robson, B.A. (1974), *The Theory of Polarization Phenomena*, Clarendon Press, Oxford.
- Rose, H.J. und D.M. Brink (1967), *Rev. Mod. Phys.* 39, 306.
- Sakurai J.J. (1967), *Advanced Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.
- Shimoda, K. (1976), *High Resolution Laser Spectroscopy*, Springer, Berlin.
- Shore, B.W. und D.H. Menzel (1968), *Principles of Atomic Spectra*, Wiley-Interscience, New York.
- Silverman, M.P., S. Haroche und M. Gross (1978a), *Phys. Rev. A* 18, 1507
- Silverman, M.P., S. Haroche und M. Gross (1978b), *Phys. Rev. A* 18, 1517
- Smekal A. (1923), *Naturwissensch.* 11, 873.
- Swofford, R.L. und A.C. Albrecht (1978), *Ann. Rev. Phys. Chem.* 29, 421.
- Steffen, R.M. und K. Alder (1975a), *Angular Distribution and Correlation of Gamma Rays*, in: W.D. Hamilton (Ed.), *The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam.
- Steffen, R.M. und K. Alder (1975b), *Extranuclear Perturbations of Angular Distributions and Correlations*, in: W.D. Hamilton (Ed.), *The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam.
- Taylor, J.R. (1972), *Scattering Theory: The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions*, John Wiley & Sons, New York.
- Weisskopf, V. (1931), *Ann. Phys.* 9, 23.
- Weisskopf, V. (1933), *Z. Phys.* 85, 451.
- Yuratich, M.A. und D.C. Hanna (1976), *J. Phys. B* 9, 729.
- Yutsis, A.P., I.B. Levinson und V.V. Vanagas (1962), *The Theory of Angular Momentum*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- Zurmühl, R. und S. Falk (1984), *Matrizen und ihre Anwendungen, Teil 1: Grundlagen*, Springer Verlag, Berlin.

Zusammenfassung

Die Übergangswahrscheinlichkeiten, Absorptions- und Streuquerschnitte bei Multiphotonenprozessen an Atomen hängen von der Polarisierung und Richtung der Photonen sowie der Präparation und Detektion der im allgemeinen entarteten atomaren Niveaus ab. In der vorliegenden Arbeit wurde eine einheitliche Beschreibung der Polarisations- und Richtungsabhängigkeit bei ein- und mehrstufigen, resonanten und nichtresonanten Multiphotonenübergängen an Atomen bei beliebiger Präparation und Detektion der atomaren Anfangs- und Endniveaus gegeben. Dazu wurde die Theorie der Winkelkorrelationen, die in der Kernspektroskopie zur Untersuchung aufeinanderfolgender Einphotonenübergänge, Kaskadenemission von Gammaquanten, verwendet wird, in geeigneter Weise zur Beschreibung einstufiger sowie nichtresonanter Multiphotonenprozesse erweitert. Die rechnerischen Probleme, die bei dieser Erweiterung der Winkelkorrelationstheorie auftraten, wurden durch Verwendung der graphischen Methoden in der Theorie der Kopplung und Umkopplung von Drehimpulsen gelöst.

Für die Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten wurde eine Darstellung gefunden, die zu einer Trennung der von der experimentellen Anordnung abhängigen Polarisations- und Richtungsparameter von den atomaren Parametern führt, die einen Multiphotonenübergang unabhängig von der experimentellen Anordnung charakterisieren. Die atomaren Parameter, die einen einstufigen Multiphotonenübergang charakterisieren, können zur Beschreibung beliebiger mehrstufiger Multiphotonenprozesse, die den betreffenden Übergang enthalten, verwendet werden. Die Polarisations- und Richtungsparameter wurden zu Funktionen zusammengefasst, die sich leicht explizit auswerten lassen.

Auswahlregeln, die neben den üblichen Paritäts- und Drehimpulsauswahlregeln die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit von Multiphotonenprozessen festlegen, wurden angegeben. Aufgrund dieser Auswahlregeln wurden einfache Sätze polarisations- und richtungsabhängiger Messungen vorgeschlagen, die eine eindeutige Bestimmung der atomaren Parameter sowie der Parameter, welche die Präparation und Detektion atomarer Niveaus charakterisieren, erlauben. Letzteres betrifft eine Anwendung der Multipho-

tonenspektroskopie in der physikalischen Chemie, die zustandsspezifische Präparation und Detektion der Edukte bzw. Produkte photochemischer Zerfälle sowie reaktiver und nichtreaktiver Stöße.

Die Behandlung der Wechselwirkung von Atom und Strahlungsfeld ist nicht auf die elektrische Dipolnäherung und den Grenzfall grosser Wellenlängen beschränkt; die allgemeinen Resultate ermöglichen die problemlose Berücksichtigung höherer Multipole. Ausgehend von Störungsrechnung niedrigster Ordnung wurde die Strahlungsdämpfung phänomenologisch berücksichtigt und der Einfluss von Resonanzen auf die Polarisations- und Richtungsabhängigkeit der Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten untersucht.

Im Gegensatz zu anderen Arbeiten erlaubt die in der vorliegenden Arbeit hergeleitete Darstellung der Übergangswahrscheinlichkeiten und Querschnitte auch bei Multiphotonenprozessen höherer als zweiter Ordnung eine Separation experimenteller und atomarer Parameter und eine übersichtliche Darstellung der Polarisations- und Richtungsabhängigkeit. Diese Darstellung der Querschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten wurde für Zwei- und Dreiphotonenprozesse im Detail ausgewertet, um dem Experimentator praktisch anwendbare Resultate zur Planung und Auswertung multiphotonenspektroskopischer Messungen zur Verfügung zu stellen.

Lebenslauf

Franz Werner Baumeister von Deutschland, am 9.2.1955 in Siegen i. Westf.
geboren,

- 1965-1973 Besuch des Städtischen Gymnasiums in Siegen i. Westf.,
- 1973 Zeugnis der Reife des altsprachlichen Gymnasiums,
- 1973-1978 Studium der Chemie an der Universität Basel,
- 1978 Diplom in Chemie,
- 1977-1980 Studium der Mathematik an der Universität Basel,
- 1980 Vordiplomexamen in Mathematik,
- 1980-1985 Immatrikulierter Doktorand an der Universität Zürich und Assistent am Physikalisch Chemischen Institut der Universität Zürich, Abfassung der Dissertation unter der Leitung von Prof.Dr. G.H. Wagnière.

An den Universitäten Basel und Zürich besuchte ich Vorlesungen, Übungen und Praktika bei den folgenden Professoren und Dozenten:

G. Backenstoss, H. Balli, C. Bandle, F. Bieri, M. Brenner,
R. Conzelmann, H.F. Eicke, S. Fallab, H. Fischer, F. Gerson, C.A. Grob,
H. Güntherodt, W. Habicht, E. Haselbach, E. Heilbronner, J.R. Huber,
M. Jungen, T. Kaden, K. Lendi, G. Mazzola, B. Prijs, B. Scarpellini,
P. Schiess, T. Schucan, F. Seiler, H.G. Seiler, H. Sigel, Ch. Tamm,
H. Thomas, D. Trautmann, J. Vogt, R. Wagner, G.H. Wagnière,
A. Zuberbühler und H. Zürcher.

